

REVERSIBLE UND IRREVERSIBLE GITTERSTÖRUNGEN
IN TEILKRISTALLINEN POLYMEREN:
TEMPERATURABHÄNGIGKEIT UND CHARAKTERISIERUNG.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Karl-Heinz Hubinger
aus Berchtesgaden

Marburg/Lahn 1975

REVERSIBLE UND IRREVERSIBLE GITTERSTÖRUNGEN IN TEILKRISTALLINEN
POLYMEREN: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT UND CHARAKTERISIERUNG.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn



vorgelegt von

Karl-Heinz Hubinger
aus Berchtesgaden

Marburg/Lahn 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1972 bis 1975 im Fach Polymere des Fachbereiches Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg an der Lahn durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Ruland, der diese Arbeit anregte und durch wertvolle Ratschläge und ständige Diskussionsbereitschaft förderte.

Herrn Professor Dr. F. H. Müller danke ich für sein stetes Interesse, das er für diese Arbeit aufbrachte.

Herzlich möchte ich mich bei Herrn Dipl. Phys. J. Rathje für seine vielseitige Unterstützung während unserer gemeinsamen Zeit im Fach Polymere bedanken.

Frau M. Gläser sei für ihre Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Messungen gedankt.

Mein Dank gilt auch der Studienstiftung des Deutschen Volkes sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mich finanziell unterstützten.



vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am

11. März 1975

Tag der mündlichen Prüfung

27. März 1975

Berichterstatter:

Prof. Dr. W. Ruland

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. F. H. Müller

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
2. Theorie der Linienprofilanalyse von Röntgenweitwinkel- interferenzen	2
2.1. Die WARREN-AVERBACH-Methode	3
2.1.1. Behandlung von Gitterfehlern ohne Gittergrößen- effekt	3
2.1.2. Trennung von Gitterfehler- und Gittergrößen- effekt	5
2.1.3. Anwendbarkeit und Weiterentwicklung der WARREN-AVERBACH-Methode	6
2.2. Direkte Auswertung des Linienprofils	9
2.2.1. Die Linienbreite	9
2.2.2. Weitere Parameter	10
2.2.3. Asymmetrisches Linienprofil	13
2.2.4. Die Varianz-Methode	15
2.3. Der Intensitätsverlauf im Linienfuß	16
2.3.1. Der Gültigkeitsbereich des s^{-2} -Gesetzes beim Gittergrößeneffekt	17
2.3.2. Der Einfluß von Gitterstörungen auf den Linienfuß	22
2.3.3. Der Einfluß von Gitterschwingungen auf den Linienfuß	26
2.4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen für experimentelle Untersuchungen bei Polymeren	33
3. Durchführung und Auswertung der Messungen	36
3.1. Bau einer Röntgenkamera für Tieftemperaturmessungen	36
3.2. Auswahl und Präparation des Probenmaterials	38
3.3. Entwicklung von Methoden zur Verbesserung der Absorptions- korrektur	40

3.4.	Charakteristische Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Einflusses von Gitterstörungen auf das Linienprofil	47
3.5.	Darstellung der Meßergebnisse	50
3.5.1.	Messungen bei Temperaturen von 100 ⁰ K bis unterhalb des Schmelzbereiches	50
3.5.2.	Messungen im Schmelzbereich	58
4.	Diskussion der Meßergebnisse	60
4.1.	Voraussetzungen bei der Interpretation der Messungen	60
4.2.	Nachweis von homogenen Gitterdeformationen an Hand der Messungen	62
4.2.1.	Variation der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Präparate	62
4.2.2.	Unterschiedliches Verhalten von unbehandeltem und oxidativ abgebautem Polyäthylen	65
4.2.3.	Das Verhalten beim partiellen Schmelzen	66
4.2.4.	Das Symmetrieverhalten der Reflexe	67
4.3.	Vergleich mit anderen Arbeiten	70
5.	Zusammenfassung	73
6.	Anhang	75
7.	Literaturverzeichnis	76

1. Einführung

" Kristallinität und Fehlordnung; Charakterisierung und technologische Bedeutung ": so lautet das Thema der diesjährigen Frühjahrstagung des Fachausschusses Physik der Hochpolymeren. Dies zeigt einerseits die große Bedeutung der im allgemeinen stark gestörten Gitterstruktur für die anwendungstechnischen Eigenschaften teilkristalliner Polymere und weist andererseits darauf hin, daß die Untersuchungen der Kristallstörungstypen bei Polymeren bis heute zu keinem abschließenden Ergebnis geführt haben und die physikalisch erfaßbaren Meßgrößen mit unterschiedlichen Modellen interpretiert werden. Neben Gitterstörungen erster Art, welche die Fernordnung im Kristallgitter nicht aufheben, wie z.B. Thermoschwingungen und Fehlstellen, wurde vor allem das Parakristall-Modell diskutiert, dessen Abstandsstatistik der Gitterpunkte die Fernordnung zerstört. Es wurde von HOSEMAN und Mitarbeitern (1950) ausgearbeitet und zahlreichen Untersuchungen an Polymeren zugrunde gelegt. Daneben wurde auch ein aus der Metallphysik bekannter Störungstyp auf Polymere übertragen, nämlich durch äußere oder innere Spannungen bedingte homogene Gitterdeformationen.

Eine in der Metallphysik bewährte Methode zur Untersuchung von Gitterdefekten ist die Röntgenweitwinkelstreuung, die durch eine Analyse der Linienprofile der Gitterinterferenzen und quantitative Erfassung der diffusen Streuung in der Umgebung der Reflexe Aussagen über Art und Ausmaß der Gitterfehler zuläßt.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit die Röntgenweitwinkelstreuung auch bei Polymeren zur Charakterisierung der kristallinen Fehlordnung beitragen kann. Der Versuch einer Übertragung der aus der Metallphysik bekannten Auswertungsmethoden auf die Streudiagramme teilkristalliner Polymere stößt auf experimentelle und theoretische Schwierigkeiten. Daher ist es zunächst erforderlich, die theoretischen Grundlagen der Linienprofilanalyse und ihre Anwendung auf Polymere zu untersuchen. Insbesondere soll die Möglichkeit einer modellunabhängigen Auswertung geprüft werden.

Es ist zu erwarten, daß eine Unterscheidungsmöglichkeit der verschiedenen Fehlordnungsmodelle in ihrem Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur liegt. Die Linienprofile verschiedener Polymerpräparate sollen deshalb temperaturabhängig von flüssigem Stickstoff bis in den Schmelzbereich untersucht werden. Das Ziel ist dabei, eindeutig einen bestimmten Gitterstörungstyp nachzuweisen.

2. Theorie der Linienprofilanalyse von Röntgenweitwinkelinterferenzen

Das Linienprofil von Röntgenweitwinkelinterferenzen kristalliner oder teilkristalliner Festkörper wird von verschiedenen Parametern bestimmt:

- 1) Streugeometrie
- 2) Kristallitgröße
- 3) Gitterstörungen
- 4) Gitterschwingungen

Während die Streugeometrie einen unerwünschten, bei Stoffen mit niedrigem Röntgenabsorptionskoeffizienten jedoch erheblichen Einfluß auf das Profil hat, ist die Bestimmung von Kristallitgröße und Gitterstörungen von großer Bedeutung für die makroskopischen Eigenschaften des untersuchten Festkörpers.

Das Hauptproblem bei der Linienprofilanalyse ist, die einzelnen Beiträge der vier genannten Einflüsse exakt voneinander abzutrennen. Denn es ist z.B. nicht möglich, aus der Breite einer Röntgenlinie Aussagen über Gitterstörungen zu machen, wenn man die Beiträge der übrigen Parameter zur Linienbreite nicht kennt. Das Problem vereinfacht sich, wenn ein oder mehrere der genannten Parameter bekannt sind, wie z.B. bei Einkristalluntersuchungen, oder sich abschätzen läßt, daß ihr Beitrag vernachlässigbar ist. Im folgenden wird zunächst davon ausgegangen, daß die Einflüsse der Streugeometrie auf das Linienprofil eliminiert sind. In einem späteren Abschnitt wird auf diese Korrektur ausführlich eingegangen.

In älteren Arbeiten wurde nicht eine Untersuchung des gesamten Linienprofils durchgeführt (s. z.B. WARREN u. AVERBACH, 1949), sondern als einfach meßbarer Parameter des Profils die Linienbreite der Reflexe interpretiert. Dabei tritt natürlich ein Informationsverlust auf, der bei der Auswertung von vorneherein Annahmen über die Art der Gitterstörungen erforderlich macht.

Eine Untersuchung von Gittergröße und Gitterfehlern unter Ausnutzung des gesamten Linienprofils ohne a priori - Annahmen über die Art der Gitterfehler wurde erstmals von WARREN und AVERBACH (1952) durchgeführt. Da diese Untersuchungsmethode für das folgende von zentraler Bedeutung ist, soll sie hier kurz besprochen werden.

Für eine übersichtliche Darstellung eignet sich gut die Verwendung von Fourier-transformierten und Faltungen. Im Anhang sind die diesbezüglichen, im folgenden verwendeten Bezeichnungen und Rechenregeln zusammengestellt.

2.1. Die WARREN-AVERBACH-Methode

2.1.1. Behandlung von Gitterfehlern ohne Gittergrößeneffekt

Betrachten wir zunächst ein imperfektes, unendliches Gitter. Seine Einheitszellenzentren befinden sich nicht genau an den Gitterpunkten

$$\vec{r}_p = p_1 \vec{a}_1 + p_2 \vec{a}_2 + p_3 \vec{a}_3, \quad \vec{a}_i = \text{Gittervektoren}$$

sondern sind um die Strecken $\vec{\Delta r}_p$ verrückt. Die Korrelationsfunktion für das betrachtete Gitter besteht dementsprechend nicht aus δ -Funktionen, sondern aus kontinuierlichen Verteilungen $h_p(\vec{r})$ an den Stellen $\vec{r}_p$:

$$\frac{1}{N} z^{*2}(\vec{r}) = \sum_p h_p(\vec{r} - \vec{r}_p) \quad N \text{ Anzahl der Elementarzellen,}$$

was sich für große Werte von N immer anstelle des exakten Ausdruckes

$$z^{*2}(\vec{r}) = \sum_p \sum_q \delta(\vec{r} - \vec{r}_{pq} - \vec{\Delta r}_{pq})$$

schreiben läßt.

Der Gitterfaktor ergibt sich hieraus als Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion zu

$$\frac{1}{N} |Z|^2 = \sum_p H_p(\vec{s}) e^{2\pi i \vec{r}_p \vec{s}} \quad \text{mit } H_p = F(h_p)$$

Falls es sich überhaupt noch um ein Gitter handelt, setzt sich die Intensitätsverteilung aus einzelnen Reflexen an den Stellen $\vec{s}_h$ des reziproken Gitters zusammen, so daß man schreiben kann:

$$I(\vec{s}) = \sum_h I_h(\vec{s} - \vec{s}_h) \sim \sum_p H_p(\vec{s}) e^{2\pi i \vec{r}_p \vec{s}} \quad (1)$$

$$\vec{s}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \quad \vec{b}_i = \text{reziproke Gittervektoren}$$

Vorausgesetzt wird nun, daß die Gitterstörungen klein, die Verteilungen $h_p(\vec{r})$ schmal und die Verteilungen $H_p(\vec{s})$ folglich nur langsam veränderlich sind. Die Linienprofile sind dann ebenfalls schmal, so daß nur Werte von $\vec{s}$ in der Umgebung von $\vec{s}_h$ betrachtet werden.

In der Abb. 1 ist für den eindimensionalen Fall ein Satz von Funktionen $H_p(s)$ mit p als Parameter skizziert.

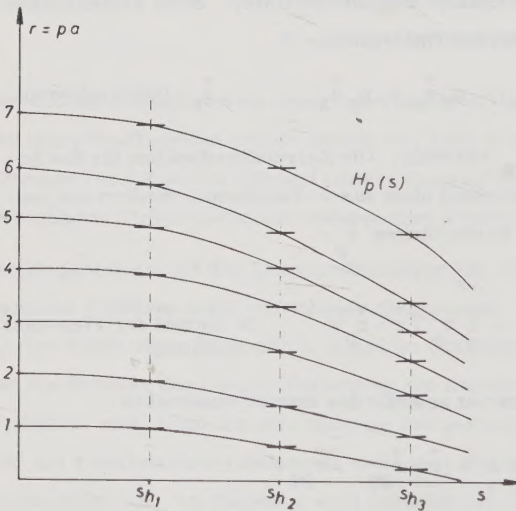


Abb. 1: Die WARREN-AVERBACH-Näherung

Unter den gemachten Voraussetzungen kann man die Funktionen $H_p(s)$ in der Umgebung von s_h in guter Näherung durch einen konstanten Wert ersetzen. Ferner kann man Funktionen $H(r, h)$ mit festem s_h definieren, die jedoch nur an den Stellen $r = pa$ definiert sind und schließlich zu Funktionen $H_h(r)$ mit kontinuierlicher Variablen r übergehen. Führen wir die Variable $\vec{s}' = \vec{s} - \vec{s}_h$ ein, deren Betrag nach den obigen Voraussetzungen klein sein soll, so läßt sich die Intensität eines Linienprofils unter Vernachlässigung des Strukturfaktors wie folgt schreiben:

$$I_h(\vec{s}') = v_0 \sum_p H_p(\vec{s}_h + \vec{s}') e^{2\pi i r_p \vec{s}'}$$

Ersetzt man nun $\vec{r}_p$ durch die kontinuierliche Variable $\vec{r}$, die Summe durch das Integral und geht, wie oben beschrieben, von den Funktionen $H_p(\vec{s}_h + \vec{s}')$ zu den Funktionen $H(\vec{r}, \vec{s}_h + \vec{s}')$ über, so ergibt sich:

$$I_h(\vec{s}') = \int_{V_r} dV_r H(\vec{r}, \vec{s}_h + \vec{s}') e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}'}$$

Man erkennt, daß es sich hierbei eigentlich nicht um eine Fouriertransformation handelt, da H eine Funktion von $\vec{s}'$ ist. I_h läßt sich dennoch berechnen. Die Umkehrung geht nur, falls man H in der Umgebung von $\vec{s}_h$ für alle benötigten $\vec{s}'$ als konstant betrachtet. Unter den gemachten Voraussetzungen ist dies möglich und wir erhalten somit die Grundgleichung der WARREN-AVERBACH-Analyse:

$$F^{-1}(I_h(\vec{s}')) = H(\vec{r}, \vec{s}_h) = H_h(\vec{r})$$

Sie besagt, daß die Analyse eines Linienprofils die Werte aller Funktionen $H_p(\vec{s})$ an der Stelle $\vec{s}_h$ ergibt. Die Analyse aller Profile $I_h(\vec{s})$ führt zur Bestimmung aller Funktionen $H_h(\vec{r})$, damit nach den oben geschilderten Verfahren zu den Funktionen $H_p(\vec{s})$ und somit $h_p(\vec{r})$.

2.1.2. Trennung von Gitterfehler- und Gittergrößeneffekt

Im allgemeinen liegt neben den Gitterstörungen auch ein Gittergrößeneffekt vor. Unter der Annahme, daß beide Effekte unkorreliert sind, die großen und die kleinen Kristalle also in gleicher Weise gestört sind, ist eine Trennung von Kristallitgrößen- und Kristallfehlereffekt möglich. Das Linienprofil läßt sich dann schreiben:

$$I_h(\vec{s}) = I_L(\vec{s}) * I_{D,h}(\vec{s})$$

Hieraus folgt:

$$F(I_h(\vec{s})) = F(I_L(\vec{s})) \cdot F(I_{D,h}(\vec{s}))$$

oder mit anderen Bezeichnungen für die Fouriertransformierten:

$$P_h(\vec{r}) = P_L(\vec{r}) \cdot P_{D,h}(\vec{r}) = \frac{1}{V} Y_V^{*2} \cdot H_h(\vec{r})$$

Die Indizes L und D stehen dabei jeweils für Gittergröße bzw. Gitterfehler, Y_V ist die Gestaltsfunktion. Sie hat im Kristallvolumen den Wert 1, sonst den Wert 0.

Die Tatsache, daß P_L von der Ordnung des Reflexes unabhängig ist, $P_{D,h}$ dagegen nicht, ermöglicht eine Abtrennung des Kristallitgrößeneffektes. Mißt man z.B. verschiedene Ordnungen eines Linienprofils, etwa den 100- und 200-Reflex, so ergibt sich nämlich:

$$\frac{F(I_{100})}{F(I_{200})} = \frac{H_{100}}{H_{200}}$$

2.1.3. Anwendbarkeit und Weiterentwicklung der WARREN-AVERBACH-Methode

Die beiden Voraussetzungen der WARREN-AVERBACH-Analyse sind:

- 1) Gittergröße und Gitterstörung sind nicht korreliert,
- 2) die Gitterstörungen sind klein, d.h. die Verteilungen $h_p(\vec{r})$ sind schmal.

Die erste Voraussetzung wird oft nur schlecht erfüllt sein, da in vielen Fällen ein Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Kristallfehlern besteht. Beispielsweise beeinflussen Gitterfehler das Kristallwachstum in erheblichem Maße.

Am folgenden Beispiel soll die Größenordnung der durch die zweite Voraussetzung bedingten Näherung gezeigt werden. Für den Fall des eindimensionalen Unordnungsmodells nach ZERNIKE und PRINS (1927) ist eine vollständige Lösung der Gl. (1) möglich. In diesem Modell ist

$$h_p(r) = h_1^{*p}(r)$$

Wählt man für $h_1(r)$ eine normierte Gauss-Funktion, so folgt:

$$I_Z(s) = \frac{1 - H_1^2}{1 + H_1^2 - 2 H_1 \cos 2\pi a s}$$

mit

$$H_1 = e^{-2\pi^2 \sigma_1^2 s^2}$$

wobei σ_1^2 die mittlere quadratische Schwankung von h_1 ist.

In der WARREN-AVERBACH-Näherung ist

$$\begin{aligned} H_h(r) &= e^{-2\pi^2 \sigma_h^2 s_h^2} & \text{mit } \sigma^2(r) &= \frac{|r|}{a} \sigma_1^2 \\ &= e^{-c|r|} \end{aligned}$$

und daraus erhält man

$$I_W(s') = \frac{2c}{c^2 + 4\pi^2 s'^2}, \quad s' = s - s_h$$

In Abb. 2 ist der Reflex 1. Ordnung für $\sigma_1^2 = 5 \cdot 10^{-4}$ nach der exakten Formel gezeichnet. Dem Wert von σ_1^2 entspricht eine mittlere Schwankung von 2,2% zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten, ein für Gitterstörungen bei Polymeren realistischer Wert.

Das Profil nach der WARREN-AVERBACH-Methode wurde ebenfalls berechnet. Im Rahmen der Zeichengenauigkeit läßt sich kein Unterschied zwischen den beiden Profilen erkennen. Das Profil I_Z ist jedoch leicht unsymmetrisch. Die Unterschiede zwischen den beiden Profilen nehmen proportional zu s' zu, betragen aber bis $4 \cdot 10^{-3} s'$ weniger als 1%. Im Linienfuß beträgt die Abweichung bei $3 \cdot 10^{-2} s'$ etwa 10%.

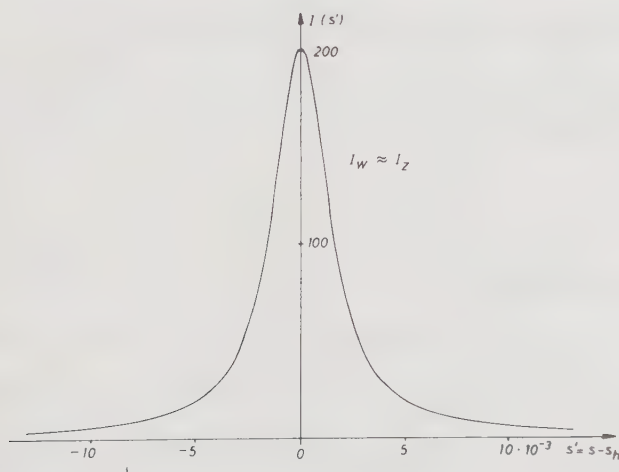


Abb. 2: Güte der WARREN-AVERBACH-Näherung

Auf S. 26 ist in der Abb. 9 $s'^2 I$ für beide Profile aufgetragen. Diese Auftragung hebt den Intensitätsverlauf bei großen Werten von s' stark heraus. Die stärkere Abweichung im Linienfuß ist gut zu erkennen. Bei kleineren bzw. größeren Gitterstörungen, d.h. bei kleinen bzw. größeren Werten von σ_1^2 sind die Abweichungen dementsprechend kleiner oder größer.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die WARREN-AVERBACH-Näherung, falls Gittergröße und Gitterstörung nicht korreliert sind, bis auf den Linienfuß eine vernachlässigbare Verfälschung des Profils bewirkt. Gerade der Linienfuß ist jedoch bei der Interpretation der Anfangsentwicklung der Fouriertransformierten von I_h von großer Bedeutung, so daß die korrekte Wiedergabe des Linienfußes ein Kriterium für die Anwendbarkeit der WARREN-AVERBACH-Analyse ist. Auf die mit der genauen Erfassung des Linienfußes zusammenhängenden Probleme der Profilanalyse wird in Kapitel 2.3. ausführlich eingegangen.

Im allgemeinen ist eine vollständige Lösung der Gl.(1) nicht durchführbar. In diesen Fällen ist jedoch eine Verbesserung der WARREN-AVERBACH-Methode möglich. Letztere berücksichtigt lediglich das erste Glied der Entwicklung

$$H_p(s_h + s') = H_p(s_h) + s' H_p'(s_h) + \frac{s'^2}{2} H_p''(s_h) + \dots$$

Mit den zu oben analogen Übergängen von den Ableitungsfunktionen $H_p^{(n)}(s)$ zu den Funktionen $H_h^{(n)}(r)$ erhält man:

$$I_h(s') = F(H_h(r)) + s' F(H_h'(r)) + \frac{s'^2}{2} F(H_h''(r)) + \dots$$

Die Umkehrung der Fouriertransformation ist allerdings nicht möglich.

Für das oben verwendete Beispiel von ZERNIKE und PRINS erhält man:

$$I(s') = \frac{2c}{c^2 + 4\pi^2 s'^2} \left[1 - 2 \frac{s'}{s_h} \frac{c^2 - 4\pi^2 s'^2}{c^2 + 4\pi^2 s'^2} - \frac{s'^2}{s_h^2} \left[\frac{c^2 - 4\pi^2 s'^2}{c^2 + 4\pi^2 s'^2} - 4c^2 \frac{c^2 - 12\pi^2 s'^2}{(c^2 + 4\pi^2 s'^2)^2} + \dots \right] \right]$$

Falls man lediglich das zweite Glied zusätzlich berücksichtigt, erhält man bereits ein verbessertes Profil $I_{W, \text{kor.}}$, das von I_Z für $0 < |s'| < 3 \cdot 10^{-2}$ weniger als 1% abweicht. Um dies zu veranschaulichen, wurde $s'^2 I_W$ in die Abb.9 auf S. 26 mit eingetragen. Im Rahmen der Zeichengenauigkeit ist kein Unterschied zu $s'^2 I_Z$ zu erkennen.

2.2. Direkte Auswertung des Linienprofils

Eine vollständige Analyse nach WARREN und AVERBACH ist sehr aufwendig. Man kann daher versuchen, einfacher meßbare Parameter aus dem Linienprofil zu entnehmen, was natürlich mit einem Informationsverlust verbunden ist.

2.2.1. Die Linienbreite

Der am einfachsten zu messende Parameter ist die Linienbreite. Die integrale Breite eines Linienprofils ist bei Pulveraufnahmen bei alleinigem Vorhandensein des Gittergrößeneffektes

$$B_s = \frac{\int \{I\} ds}{\{I\}_{(0)}} = \frac{1}{L_h}$$

wobei L_h der Gewichtsmittelwert der Durchschußlängen in der Richtung $\vec{s}_h$ ist.

B_s ist in diesem Fall konstant für alle Ordnungen eines Reflexes I_h .

Beim alleinigen Vorhandensein von Gitterstörungen erhält man

$$B_s = \left[\int H_h(r_h) dr_h \right]^{-1}$$

Setzt man für

$$H_h = e^{-2\pi^2 h^2/a^2 \sigma_h^2(r)} \quad \text{und für } \sigma_h^2(r) = b r^n,$$

dann ergibt sich

$$B_s = \frac{n}{\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)} \sqrt[n]{2\pi^2 \frac{h^2}{a^2} b} \sim h^{2/n}$$

Hat man gleichzeitig Gittergrößen- und Gitterstörungseffekt, so existiert im allgemeinen keine Lösung, da sich die integrale Breite der Faltung zweier Funktionen nicht analytisch durch die Breite der ursprünglichen Funktionen ausdrücken läßt, ohne daß man Annahmen über die Art der Verteilung macht. Will man also die gemessenen Linienbreiten auswerten, muß man von vorneherein Annahmen über die Art der Gitterstörungen machen.

Sind Gittergröße und Gitterstörung unkorreliert, so ist die integrale Breite

$$B_s = \frac{1}{\int \frac{1}{V} \left[Y_V^{*2} \right]_h H_h(r_h) dr_h}$$

Für einfache Verteilungstypen wie GAUSS-, LORENTZ- $\frac{\sin^2 x}{x^2}$ -Verteilungen lassen sich Beziehungen zwischen den Breiten der gefalteten Funktionen angeben, am einfachsten bei LORENTZ-Funktionen:

$$B_h = B_f + B_g \quad \text{falls} \quad h = f * g \quad \text{ist.}$$

Berücksichtigt man die unterschiedliche Abhängigkeit der Breiten von h für Reflexe höherer Ordnung, so ist eine Auswertung bezüglich Gittergröße und Gitterstörung möglich.

2.2.2. Weitere Parameter

Neben der Linienbreite lassen sich noch weitere Parameter direkt aus dem Profil entnehmen, ohne daß eine Fouriertransformation durchgeführt werden muß.

Nehmen wir zunächst an, daß das gemessene Linienprofil I_h symmetrisch, $P_h(r)$ folglich reell und symmetrisch ist. Es lassen sich dann folgende Entwicklungen machen:

$$1) \quad I_h(s) = \sum \frac{s^n}{n!} I_h^{(n)}(0)$$

$$2) \quad P_h(r) = \sum \frac{|r|^n}{r!} P_h^{(n)}(0)$$

$$3) \quad I_h(s) = F(P_h(r))$$

$$= \int P_h \cos 2\pi r s \, dr$$

$$= \int P_h \, dr - 2\pi^2 s^2 \int r^2 P_h \, dr + \frac{2}{3} \pi^4 s^4 \int r^4 P_h \, dr + \dots$$

Die letzte Gleichung ist eine Entwicklung des Linienprofils nach den Momenten der Funktion P_h . Ein Vergleich mit Gl. (1) liefert

$$I_h(0) = \int P_h \, dr = \frac{1}{B}$$

falls

$$\int I \, ds = P_h(0) = 1$$

zur Normierung benutzt wird.

Ferner erhalten wir

$$\begin{aligned}
 - \frac{1}{4 \pi^2} I_h''(0) &= \int r^2 P_h(r) dr \\
 \frac{1}{16 \pi^4} I_h'''(0) &= \int r^4 P_h(r) dr \quad \text{usw.}
 \end{aligned}$$

Aus den Ableitungen des Linienprofils an der Stelle Null erhält man also die geraden Momente der Funktion P_h . Mit genügender Genauigkeit wird sich allerdings nur die zweite Ableitung bestimmen lassen. Diesen Parameter kann man auch aus dem linearen Teil einer Auftragung I gegen s^2 ermitteln, sofern eine Parabelnäherung für die Spitze des Profils gültig ist.

Auch das erste Moment von P_h kann man auf folgende Weise direkt aus dem Profil erhalten:

$$\begin{aligned}
 2 \int_0^{\infty} r P_h(r) dr &= \int_{-\infty}^{\infty} r \operatorname{sgn}(r) P_h(r) dr \\
 &= \int F(\operatorname{sgn}(r)) F(r P_h(r)) dr \\
 &= - \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{1}{s} I_h'(s) ds
 \end{aligned}$$

Leitet man Gl.2 auf Seite 10 zweimal ab, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 P_h''(r) &= 2 P_h'(0) \delta(r) + g(r) \\
 F(P_h''(r)) &= -4 \pi^2 s^2 I_h'(s) \\
 &= 2 P_h'(0) + G(s)
 \end{aligned}$$

Falls $G(s)$ für große Werte von s gegen Null geht, kann man einen weiteren Parameter von P_h aus dem Linienprofil entnehmen.

$$P_h'(0) = - \lim_{s \rightarrow \infty} 2 \pi^2 s^2 I_h'$$

Für große Werte von s fällt I_h also mit s^{-2} ab. Wie in 2.3. genauer diskutiert wird, ist die Voraussetzung, daß $\lim_{s \rightarrow \infty} G(s) = 0$ gilt, bei Verteilungen P_L , die vom Kristallitgrößeneffekt herkommen, erfüllt.

Ferner in gewisser Näherung bei Funktionen P_D , die parakristalline Gitterstörungen beschreiben. Sie gilt im allgemeinen nicht, falls Gitterstörungen auf äußere oder innere Spannungen zurückzuführen sind, P_D also etwa eine GAUSS-Verteilung ist. Fällt das Linienprofil im Fuß mit s^{-2} ab, so läßt sich durch analoge Rechnung wie oben auch $P_h''(0)$ und $P_h'''(0)$ bestimmen. Die Ausdrücke hierfür sowie die oben bereits abgeleiteten Parameter sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

$$\begin{aligned}
 F(I_h) &= P_h = A_L H_h \\
 B_h &= \frac{\int I_h ds}{I_h(0)} = \frac{P_h(0)}{\int P_h dr} \\
 -\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{1}{s} I_h' ds &= \int_0^\infty P_h(r) dr \\
 -\frac{1}{8\pi^2} I_h''(0) &= \int_0^\infty r^2 P_h(r) dr \\
 -\lim_{s \rightarrow \infty} 2\pi^2 s^2 I_h &= P_h'(0) \\
 8\pi^2 \int_0^\infty \left[\lim_{s \rightarrow \infty} s^2 I_h - s^2 I_h \right] ds &= P_h''(0) \\
 \lim_{s \rightarrow \infty} 8\pi^4 s^2 \left[s^2 I_h(s) - \lim_{s \rightarrow \infty} s^2 I_h(s) \right] &= P_h'''(0)
 \end{aligned}$$

Die ersten 3 Parameter charakterisieren die gesamte Verteilung $P_h(r)$, die folgen-
den ihre Anfangsentwicklung.

Im Vergleich zur Durchführung der Fouriertransformation hat die direkte Auswertung des Linienprofils den Vorteil, daß die Grenzen der experimentellen Möglichkeiten direkt erfaßt werden. So muß z.B. der s^{-2} -Abfall im Linienfuß meßbar sein, sonst hat die Interpretation des Anfangsbereiches der Fouriertransformierten keinen Sinn.

Ferner entfallen die Schwierigkeiten mit dem Abbrucheffect in P_h , die sich daraus ergeben, daß die Integration bei der Fouriertransformation nur bis zu einem maximalen Wert s_{Max} durchgeführt werden kann und wir so in der Praxis anstelle von P_h die Funktion erhalten:

$$P_{h,Abb}(r) = P_h(r) * \tilde{\Phi}_{s_{Max}} = P_h(r) * \frac{\sin 2\pi r s_{Max}}{\pi r}$$

2.2.3. Asymmetrisches Linienprofil

Bisher wurde bei der direkten Auswertung vorausgesetzt, daß das Linienprofil symmetrisch ist. Es soll nun gezeigt werden, daß auch für eine allgemeine Form von I_h eine direkte Auswertung möglich ist.

Für $P_h(r)$ ergibt sich dann:

$$P_h(r) = A_h(r) + i B_h(r)$$

mit

$$A_h = F_{\cos}(I_h), \quad B_h = F_{\sin}(I_h)$$

Analog zu S. 10 lassen sich die folgenden Entwicklungen machen:

$$1) \quad I_h(s) = \sum \frac{s^n}{n!} I_h^{(n)}(0)$$

$$2) \quad A_h(r) = \sum \frac{|r|^n}{r!} A_h^{(n)}(0)$$

$$3) \quad B_h(r) = r B_h'(0) + \frac{r^2}{2} \operatorname{sgn}(r) B_h''(0) + \frac{r^3}{6} B_h'''(0) + \dots$$

$$4) \quad I_h(s) = F_{\cos}(A_h(r)) + F_{\sin}(B_h(r))$$

$$= \int A_h(r) dr + 2\pi s \int r B_h(r) dr - 2\pi^2 s^2 \int r^2 A_h(r) dr + \dots$$

Aus einem Vergleich von Gl.4 und Gl.1 folgt mit der Normierung $\int_{-\infty}^{\infty} I ds = 1$

$$\begin{aligned} B_s &= I_h(0)^{-1} = \left[\int_{-\infty}^{\infty} A dr \right]^{-1} \\ \frac{1}{2\pi} I_h'(0) &= \int_{-\infty}^{\infty} r B_h dr \\ -\frac{1}{4\pi^2} I_h''(0) &= \int_{-\infty}^{\infty} r^2 A_h dr \end{aligned}$$

D.h. ähnlich wie bei einem symmetrischen Linienprofil erhalten wir aus den Ableitungen von I_h an der Stelle Null die geraden bzw. ungeraden Momente von A_h bzw. B_h . Ebenso folgt ähnlich wie in 2.2.2.:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{s} I'(s) ds &= \int_{-\infty}^{\infty} |r| P_h(r) dr \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |r| A_h(r) dr \end{aligned}$$

Ferner erhält man mit

$$A_h''(r) = 2a_1 \delta(r) + g_A(r)$$

$$B_h''(r) = g_B(r)$$

$$\lim_{s \rightarrow \infty} 2\pi^2 s^2 I(s) = \lim_{r \rightarrow 0} A_h'(r)$$

falls $G_A(s)$ und $G_B(s)$ für $s \rightarrow \infty$ nach Null gehen.

Analog folgt $\lim_{r \rightarrow 0} A_h''(r)$.

In der folgenden Tabelle sind die Parameter, die im asymmetrischen Fall direkt aus dem Linienprofil entnommen werden können, zusammengestellt.

Tabelle 2

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(I_h) &= A_h + i B_h \\ B_h &= \frac{1}{I_h(0)} = \frac{1}{\int P_h dr} \\ \frac{1}{2\pi^2} I_h'(0) &= \int r B_h dr \\ -\frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{s} I'(s) ds &= \int_{-\infty}^{\infty} |r| P_h(r) dr \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} |r| A_h(r) dr \\ -\frac{1}{4\pi^2} I_h''(0) &= \int_{-\infty}^{\infty} r^2 A_h dr \\ \lim_{s \rightarrow \infty} 2\pi^2 s^2 I(s) &= \lim_{r \rightarrow 0} A_h'(r) \\ 4\pi^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left[\lim_{s \rightarrow \infty} s^2 I(s) - s^2 I(s) \right] ds &= \lim_{r \rightarrow 0} A_h''(r) \end{aligned}$$

2.2.4. Die Varianzmethode

Eine bei Metallen vielfach angewendete Methode zur Auswertung von Linienprofilen wurde von TOURNARIE (1956) vorgeschlagen und von WILSON (1962) weiterentwickelt. Danach wird die sogenannte Varianzfunktion gebildet.

$$W(S) = \frac{\int_{-S}^S I(s) s^2 ds}{\int_{-S}^S I(s) ds}$$

Betrachtet man nur den Gittergrößeneffekt, so ergibt sich

$$I(s) = \int P_L(r) \cos 2\pi r s dr$$

Mit
$$\int_{-S}^S I(s) ds \approx P_L(0) = 1$$

erhält man:

$$W(S) = -\frac{P_L'(0)}{\pi^2} S + \frac{P_L'(R) \sin 2\pi RS}{2\pi^3 R} - \frac{1}{\pi^2} \int_0^R P_L''(r) \frac{\sin 2\pi r S}{2\pi r} dr,$$

wobei R so definiert ist, daß $P_L(r) = 0$ für $r > R$. Unter Vernachlässigung des zweiten Summanden kann man für große Werte von S schreiben:

$$W(S) \approx -\frac{1}{4\pi^2} [P_L'(0) \cdot 4S + P_L''(0)]$$

Haben wir zusätzlich Gitterfehler, etwa durch Spannungen erzeugte homogene Gitterdeformationen, für die gilt

$$P_{D,h}(r) = 1 - 2\pi^2 \langle \sigma^2 \rangle h^2 r^2 + \dots$$

und entwickeln wir

$$P_L(r) = P_L(0) + r P_L'(0) + \frac{1}{2} r^2 P_L''(0) + \dots$$

so ergibt sich, falls Gittergröße und Gitterfehler nicht korreliert sind,

$$P_{D,h}(r) \cdot P_L(r) = 1 + P_L'(0) \cdot r - r^2 (2\pi^2 \langle \sigma^2 \rangle h^2 - \frac{1}{2} P_L''(0))$$

$$W(S) = -\frac{1}{4\pi^2} [P_L'(0) \cdot 4S + P_L''(0) - 4\pi^2 h^2 \langle \sigma^2 \rangle]$$

wobei $\langle \sigma^2 \rangle$ ein Maß für die mittlere lokale Dehnung ist.

$W(S)$ zeigt den in der Abb.3 gezeichneten Verlauf. Gittergrößen- und Gitterstörungseffekt lassen sich voneinander abtrennen. Der Einfluß der Gittergröße ergibt sich aus der Steigung der Varianzkurve. Aus dem zu $S = 0$ extrapolierten Wert läßt sich dann $\langle \sigma^2 \rangle$ berechnen. Anders ausgedrückt, die Fouriertransformierte von $P_{D,h}$, ebenfalls eine GAUSS-Funktion, fällt so schnell nach Null ab, daß sie in dem Bereich, wo $F(P_L)$ mit s^{-2} abfällt, zur Varianzfunktion lediglich einen konstanten Beitrag liefert.

Diese ursprüngliche Form der Varianzmethode wurde von WILSON (1969) weiterentwickelt. Beim alleinigen Vorhandensein von Gittergrößeneffekten treten in $W(S)$ zusätzlich Glieder mit S^{-1} , S^{-3} usw. auf, die jedoch für große Werte von S zu vernachlässigen sind.

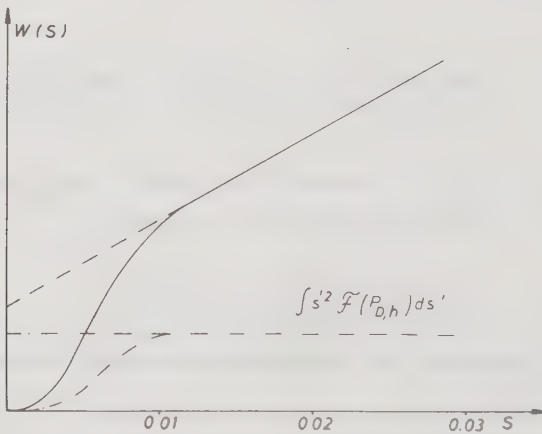


Abb.3: Die Varianzfunktion $W(S)$

2.3. Der Intensitätsverlauf im Linienfuß

Bei der direkten Auswertung des Linienprofils, die im letzten Kapitel besprochen wurde, wird davon Gebrauch gemacht, daß die Ausläufer mit s^{-2} abfallen. Auch bei der WARREN-AVERBACH-Analyse ist dies bei der Interpretation des Anfangsbereiches der Fouriertransformierten von großer Bedeutung. Da wir bei eigenen Messungen Schwierigkeiten hatten, dieses Verhalten eindeutig nachzuweisen, haben wir den Gültigkeitsbereich des s^{-2} -Gesetzes genauer untersucht.

2.3.1. Der Gültigkeitsbereich des s^{-2} -Gesetzes beim Gittergrößeneffekt

In Kap. 2.2.2. wurde die Formel

$$2 \pi^2 s^2 I_h = P_h'(0) + G(s)$$

hergeleitet.

Bei alleinigem Vorhandensein des Kristallitgrößeneffektes gilt für polykristallines Material in der Tangentenplan-Näherung

$$P_h(r) = \left[\frac{1}{v} Y_v^{*2} \right]_{1,h} = \int_0^\infty n_h(l) Y_l^{*2}(r) dl, \quad ,$$

wobei $n_h(l)$ die Segmentlängenverteilung in der Richtung s_h ist.

Setzt man dies in die obige Gleichung ein, so folgt:

$$4 \pi^2 s^2 I_h = 2 \int_0^\infty n_h(l) dl + G(s)$$

mit

$$F_{\cos}(G(s)) = n_h(r)$$

Von welchen Werten an das s^{-2} -Gesetz erfüllt ist, läßt sich aus einer Untersuchung der Funktion

$$\frac{|G(s)|}{G(0)} = \frac{\left| \lim_{s \rightarrow \infty} 4 \pi^2 s^2 I_h(s) - 4 \pi^2 s^2 I_h(s) \right|}{\lim_{s \rightarrow \infty} 4 \pi^2 s^2 I_h(s)}$$

ermitteln, welche die relative Abweichung des tatsächlichen Profils vom s^{-2} -Abfall wiedergibt.

Wir wollen für eine Segmentlängenverteilung der Form

$$n(r) = r^n e^{-ar}$$

den minimalen s -Wert abschätzen, von dem an

$$\frac{|G(s)|}{G(0)} < 5 \%$$

wird.

Mit den in 1.3. zusammengestellten Beziehungen und den Integralen

$$\int_0^{\infty} r^m g(r) dr = \frac{(n+m)!}{a^{n+m+1}}$$

$$G(s) = 2 \int_0^{\infty} r^n e^{-ar} \cos 2\pi r s dr$$

$$= 2n! \left[\frac{a^2}{a^2 + 4\pi^2 s^2} \right]^{n+1} \sum_{m=0}^{n+1} (-1)^m \left[\frac{2\pi s}{a} \right]^{2m}$$

folgt:

$$\frac{|G(s)|}{G(0)} = \left[\frac{a^2}{a^2 + 4\pi^2 s^2} \right]^{n+1} \sum_{m=0}^{n+1} (-1)^m \left[\frac{2\pi s}{a} \right]^{2m}$$

Für große Werte von s gilt näherungsweise:

$$\frac{|G(s)|}{G(0)} = \left[\frac{a^2}{4\pi^2 s^2} \right]^{n+1} (-1)^m \left[\frac{4\pi^2 s^2}{a^2} \right]^m$$

Für n gerade ($m = \frac{n}{2}$) folgt:

$$\frac{|G(s)|}{G(0)} = (-1)^{\frac{n}{2}} (n+1) \left[\frac{a^2}{4\pi^2 s^2} \right]^{\frac{n}{2} + 1}$$

für n ungerade ($m = \frac{n+1}{2}$) entsprechend:

$$\frac{|G(s)|}{G(0)} = (-1)^{\frac{n+1}{2}} \left[\frac{a^2}{4\pi^2 s^2} \right]^{\frac{n+1}{2}}$$

s_{Min} ergibt sich aus der Forderung

$$\frac{|G(s)|}{G(0)} = 0,05$$

zu

$$s_{\text{Min}} = \frac{a}{2\pi} (20(n+1))^{\frac{1}{n+2}}$$

für n gerade

$$s_{\text{Min}} = \frac{a}{2\pi} (20)^{\frac{1}{n+1}}$$

für n ungerade

Einen besseren Überblick erhält man durch einen Vergleich von s_{Min} mit der integralen Breite

$$B_s = \frac{\int r n(r) dr}{\int r^2 n(r) dr} = \frac{a}{n+2}$$

Als endgültige Abschätzung erhalten wir:

$$\frac{s_{\text{Min}}}{B} = \frac{n+2}{2\pi} (20(n+1))^{\frac{1}{n+2}} \quad \text{für } n \text{ gerade}$$

$$\frac{s_{\text{Min}}}{B} = \frac{n+2}{2\pi} 20^{\frac{1}{n+1}} \quad \text{für } n \text{ ungerade}$$

Diese Funktionen sind in der Abb. 4 zu sehen. Es zeigt sich, daß bei geradem n der Beginn des s^{-2} -Bereiches für $n = 0, 1, 5$ integrale Breiten beträgt und sich dann mit steigendem n linear zu größeren s -Werten verschiebt, während bei ungeradem n zunächst ein Minimum durchlaufen wird.

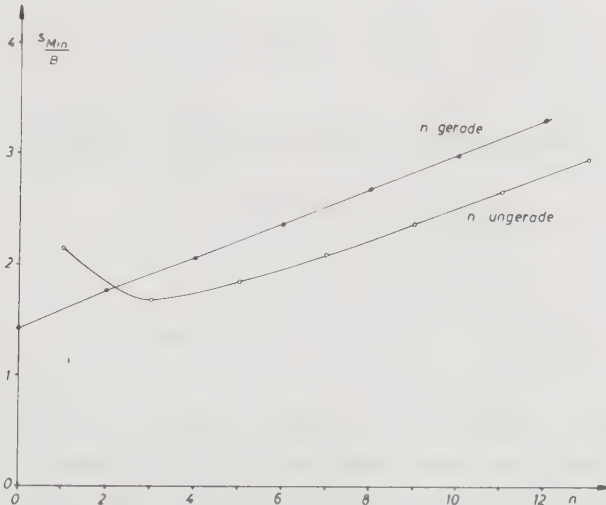


Abb. 4: Beginn des s^{-2} -Bereiches für eine Segmentlängenverteilung $n(r) = r^n e^{-ar}$.

Im Streudiagramm überlagern sich die Ausläufer aller Reflexe. Streukurven von Polymeren zeigen vielfach ein so starkes Überlappen benachbarter Interferenzen, daß ein s^{-2} -Abfall des Profils nicht erwartet werden kann. Aber auch bei anderen Materialien tritt prinzipiell eine Überlagerung der weitreichenden s^{-2} -Ausläufer auf.

Um deren maximalen Einfluß auf das Linienprofil abzuschätzen, kann man unter Weglassen des Strukturfaktors die Beiträge sämtlicher Ordnungen eines Reflexes zum Linienfuß dieses Reflexes wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned}
 I(s') &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(s' + nb)^2} \\
 &= \frac{1}{s'^2} + \frac{1}{b^2} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{n^2 \left(1 + \frac{s'}{nb}\right)^2} \\
 \left(1 + \frac{s'}{nb}\right)^2 &= 1 - \frac{2s'}{nb} + \frac{3s'^2}{n^2 b^2} - \frac{4s'^3}{n^3 b^3} + \dots
 \end{aligned}$$

Die Summanden mit ungerader Potenz in s' fallen weg und es verbleibt:

$$\begin{aligned}
 I(s') &= \frac{1}{s'^2} + \frac{\pi^2}{3b^2} + \frac{\pi^4 s'^2}{15b^4} + \dots \\
 s'^2 I(s') &= 1 + \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{s'}{b}\right)^2 + \frac{\pi^4}{15} \left(\frac{s'}{b}\right)^4 + \dots
 \end{aligned}$$

Das erste Glied in der Formel für I ist der übliche Ausläufer des Reflexes. Das zweite ist eine Konstante und beeinträchtigt daher nicht die Bestimmung der Intensität des Linienfußes, da es durch die Abtrennung des Untergrundes automatisch wegfällt. Bei $5 \cdot 10^{-2} \frac{s'}{b}$ ist sein Beitrag zur Gesamtintensität ungefähr 1 %. Erst das dritte Glied bringt in die Intensitätsfunktion eine s' -Abhängigkeit. Sein Beitrag zur Gesamtintensität ist jedoch sehr gering und wird erst ab $0,2 \frac{s'}{b}$ größer als 1 %. Im Bereich der praktisch auswertbaren s' -Werte tritt also durch die Ausläufer der Reflexe höherer Ordnung keine Verfälschung des s^{-2} -Gesetzes ein.

Wesentlicher ist dagegen unter Umständen der Einfluß von Ausläufern anderer Reflexe, die sich in der Nähe des untersuchten Reflexes befinden. In der Abb.5 ist die Intensitätsverteilung gezeichnet, die sich durch die Überlagerung zweier LORENTZ-Kurven ergibt, die einem Wert für $\langle l \rangle_w$ von $200 \text{ \AA}$ entsprechen. Der Abstand der beiden Intensitätsmaxima ist $0,1 \text{ s}$. In der Abb.6 ist $s^2 I$ für den linken Reflex in dem Intervall angegeben, das in Abb.5 eingetragen ist.

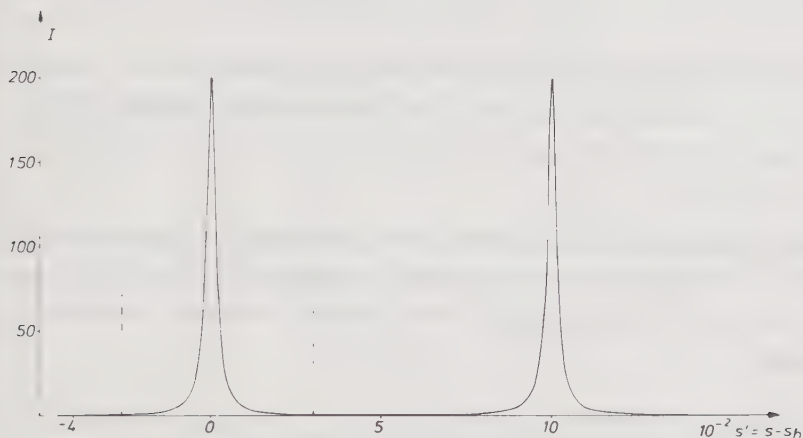


Abb.5: Einfluß eines Nachbarreflexes aus den Linienfuß.

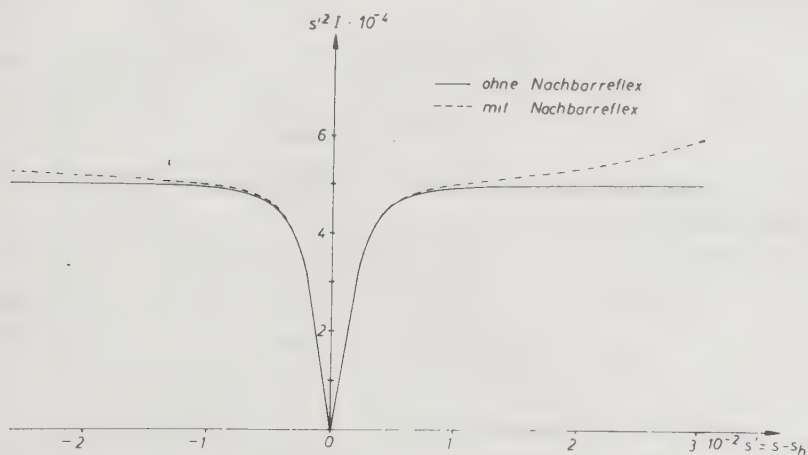


Abb.6: Einfluß eines Nachbarreflexes auf den Linienfuß.

Das Linienprofil wird durch den Nachbarreflex I_N unsymmetrisch und weicht stark vom s^{-2} -Verhalten ab. Bei $3 \cdot 10^{-2} s'$ beträgt der Unterschied bereits 20 %.

Eigentlich muß man auch die Beiträge der zu I_N gehörenden Reflexe höherer Ordnung berücksichtigen. Eine zu oben analoge Rechnung liefert

$$I(s') = \frac{1}{s'^2} + \frac{1}{(s' - 0,1)^2} + \frac{\pi^2}{3b^2} + \frac{\pi^4}{15b^4} (s' - 0,1)^2 + \dots$$

Die ersten beiden Glieder wurden bereits berücksichtigt, das dritte liefert wie oben den konstanten Untergrund in I und fällt bei der Abtrennung weg. Erst das vierte Glied bringt eine Abhängigkeit von s' , die jedoch von der gleichen vernachlässigbaren Größenordnung wie oben ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Gittergrößeneffekt beim Einzelprofil zu einem s^{-2} -Bereich frühestens ab 1,5 integralen Breiten führt, der nicht durch die Reflexe höherer Ordnung, aber unter Umständen durch benachbarte Reflexe verfälscht wird.

2.3.2. Der Einfluß von Gitterstörungen auf den Linienfuß

Der Beitrag von Gitterfehlern zum Linienfuß hängt von der jeweiligen Funktion $H_h(r)$ ab. Allgemein gilt:

$$H_h(r) = e^{2\pi i s_h \Delta r_p} \quad (1)$$

mit
$$\Delta r_p = \left| \vec{\Delta r_p} \right| \cos(\vec{s}_h, \vec{\Delta r_p})$$

Falls die Gitterfehler klein sind und der Index h nicht allzu groß gewählt wird, gilt die folgende Näherung:

$$\begin{aligned} H_h(r) &\approx 1 + 2\pi i s_h \overline{\Delta r_p} - 2\pi^2 s_h^2 \overline{\Delta r_p^2} \\ &\approx 1 - 2\pi^2 s_h^2 \overline{\Delta r_p^2} \\ &\approx e^{-2\pi^2 s_h^2 \overline{\Delta r_p^2}} \\ &= e^{-2\pi^2 s_h^2 \sigma^2(r)} \end{aligned}$$

Dabei wurde angenommen, daß $\overline{\Delta r_p} = 0$ ist, was gleichbedeutend damit ist, daß sich die Linienlage nicht verändert.

Betrachten wir zunächst homogene Gitterdeformationen. Dieser Gitterstörungstyp wurde bei Metallen mit der WARREN-AVERBACH- und Varianz-Methode untersucht. Nach diesem Modell liegt eine Struktur aus verschiedenen Kristalliten vor, deren Gitterparameter durch äußere oder innere Spannungen bedingt, nicht genau gleich groß sind, sondern leicht variieren. Gilt für jeden einzelnen Kristallit $\frac{\Delta d}{d} = \sigma$ und $\Delta r_p = \sigma \cdot r$, wobei d der betrachtete Netzebenenabstand und Δd die konstante Abweichung hiervon innerhalb des Kristalliten ist, so folgt:

$$H_h(r) = e^{-2\pi^2 s_h^2 \langle \sigma^2 \rangle r^2} \quad (1)$$

Für dieses Modell läßt sich Gl.(1) auf S. 22 aber auch ohne Näherung lösen:

Falls $f(\sigma)$ eine normierte Verteilungsfunktion für den Parameter σ ist, so folgt:

$$H_h(r) = \int f(s\sigma) e^{2\pi i s \sigma r} d(s\sigma)$$

Die Intensitätsverteilung $I_{D,h}$ gibt also direkt $f(\sigma)$ wieder. Der Einfluß auf den Linienfuß des Gesamtprofils I hängt im einzelnen von der Verteilung $f(\sigma)$ ab. Im allgemeinen ist nicht zu erwarten, daß bei der Faltung von I_L mit $f(\sigma)$ der s^{-2} -Ausläufer erhalten bleibt.

Fällt $f(\sigma)$ langsamer ab als mit s^{-2} , so fällt auch das Gesamtprofil langsamer ab und $s'^2 I$ steigt monoton an. Ist $H_h(r)$ wie in der obigen Gl.(1) eine GAUSS-Funktion, so ist auch $f(\sigma)$ eine GAUSS-Funktion. Der Linienfuß fällt dann zwar auch mit s^{-2} ab, jedoch erst ab wesentlich größeren Werten von s .

In Abb. 7 ist $s'^2 I$ für die Faltung der schon oben verwendeten LORENTZ-Kurve ($\langle l \rangle = 200 \text{ \AA}$) mit der Funktion $H_h(r)$ aus Gl.(1) mit einem Literaturwert von $\sqrt{\langle \sigma^2 \rangle} = 0,007$ für Polyäthylen gezeichnet. Man sieht, daß ein angenähert konstanter Wert für $s'^2 I$ erst ab $0,03 s'$ vorhanden ist. Zum Vergleich ist $s'^2 I$ für die LORENTZ-Kurve I_L mit eingetragen.

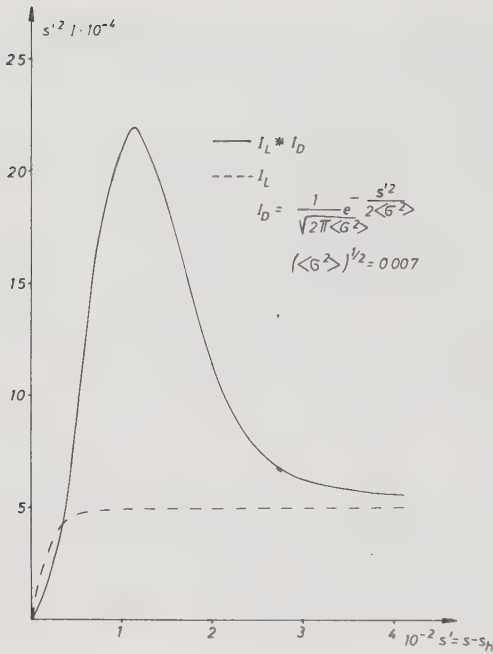


Abb. 7: Einfluß von homogenen Gitterdeformationen mit symmetrischer Verteilungsfunktion aus den Linienfuß.

Die Abb. 8 zeigt $s'^2 I$, falls $f(\sigma)$ eine stark asymmetrische Dreiecksverteilung ist, deren zweites Moment denselben Wert wie die oben verwendete GAUSS-Kurve hat. Das Gesamtprofil wird ebenfalls asymmetrisch und ändert seine Lage. In der $s'^2 I$ -Auftragung ist der in I_L vorhandene s^{-2} -Abfall, jedenfalls im Bereich der experimentell erfaßbaren Werte, nicht mehr zu erkennen. Lediglich für sehr große Werte von s' stellt sich das s^{-2} -Verhalten wieder ein.

Auf die Behandlung der Gitterstörungen vom Typ der homogenen Gitterdeformationen in der Varianzmethode wurde bereits auf S. 15 hingewiesen.

Setzt man

$$H_h(r) = 1 - 2 \pi^2 \langle \sigma^2 \rangle s_h^2 r^2$$

und

$$P_L(r) = 1 - \frac{r}{\langle l \rangle_n}$$

so ergibt sich

$$W(S) = k_1 \frac{S}{\langle l \rangle_n} + k_2 \langle \sigma^2 \rangle + \frac{k_3}{\langle l \rangle_n^2}$$

Aus der Steigung der Varianzfunktion kann man $\langle l \rangle_n$, aus dem Achsenabschnitt $\langle \sigma^2 \rangle$ berechnen.

Die Aussage, daß die Varianzfunktion linear ist, ist gleichbedeutend damit, daß $f(\sigma)$ so schmal ist, daß das Linienprofil in den Ausläufern durch die Faltung nicht merklich verfälscht wird.

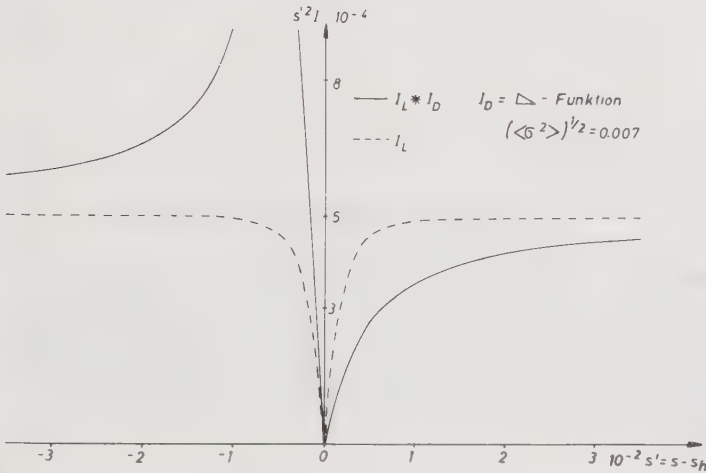


Abb. 8: Einfluß von homogenen Gitterdeformationen mit asymmetrischer Verteilungsfunktion auf den Linienfuß.

Der Fall, daß es sich bei den Gitterstörungen um Thermoschwingungen handelt, wird im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt. Hier sollen noch parakristalline Gitterstörungen besprochen werden. Sie ergeben in der WARREN-AVERBACH-Näherung Intensitätskurven $I_{D,h}$ vom LORENTZ-Typ. Dies würde das kristallitgrößenbedingte s^{-2} -Verhalten des Linienprofils nicht beeinträchtigen, da die Faltung von LORENTZ-Kurven miteinander wieder eine LORENTZ-Kurve ergibt. Am Unordnungsmodell nach ZERNIKE und PRINS soll gezeigt werden, daß jedoch selbst in diesem Fall infolge der WARREN-AVERBACH-Näherung ein genauer s^{-2} -Verlauf des Linienfußes lediglich vorgetäuscht wird und bei exakter Berechnung der Intensitätsfunktion $I_{D,h}$ Abweichungen auftreten. Für das auf S. 7 schon behandelte Beispiel (mittlere Schwankung zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten 2,2%) ist in der Abb. 9 eine $s^2 I$ -Auftragung für die exakte Lösung sowie für die WARREN-AVERBACH-Näherung gezeigt.

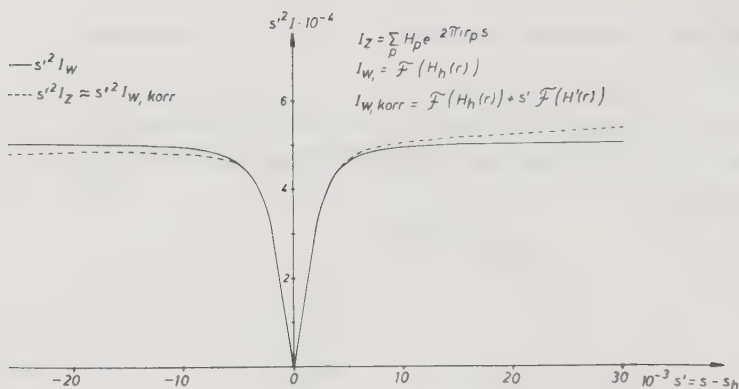


Abb. 9: Einfluß der WARREN-AVERBACH-Näherung auf den Linienfuß.

Die Abweichungen bei $3 \cdot 10^{-3} s'$ betragen immerhin fast 10 %. Für die Varianzfunktion bedeutet dies das Auftreten eines zusätzlichen, in erster Näherung in S quadratischen Gliedes. Die Auswertung würde eine zu große Steigung und einen zu großen Achsenabschnitt vortäuschen, somit für $\langle l \rangle_n$ und $\langle \sigma^2 \rangle$ systematische Fehler beinhalten.

2.3.3. Der Einfluß von Gitterschwingungen auf den Linienfuß

Die LAUE-Gleichung $\vec{s} = \vec{s}_h$, nach der Streuung nur an den Punkten $\vec{s}_h$ des reziproken Gitters auftritt, berücksichtigt lediglich die elastische Streuung der Röntgenquanten am Gitter. In Wirklichkeit tritt auch unelastische Streuung auf, d.h. Erzeugung und Vernichtung von Phononen. Ist $\vec{k}_0$ der Impuls der Röntgenquanten vor, und $\vec{k}$ der Impuls nach der Wechselwirkung mit dem Gitter, $\vec{s}_h$ ein reziproker Gittervektor und $\vec{k}_p$ der Impuls eines erzeugten oder vernichteten Phonons, so tritt nach dem Impulssatz auch ein Streueffekt auf, wenn gilt:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{s}_h \pm \vec{k}_p$$

Die Gleichung besagt, daß unter Berücksichtigung der Einphononenstreuung neben dem "elastischen Peak" bei $\vec{s} = \vec{s}_h$ auch noch Satellitenpeaks bei $\vec{s} = \vec{s}_h \pm \vec{k}_p$ auftreten. Dieser Sachverhalt ist in der Abb.10 skizziert.

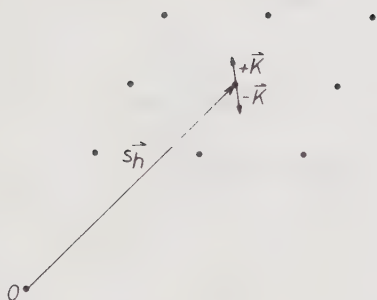


Abb.10: Satellitenpeaks bei Einphononenstreuung.

Da wir es nicht nur mit einer Gitterwelle mit dem Wellenvektor $\vec{k}_p$ zu tun haben, sondern mit einem ganzen Spektrum von Wellen, ist zu erwarten, daß wir nicht einzelne Satellitenpeaks sondern eine kontinuierliche Intensitätsverteilung, die sog. thermodiffuse Streuung (TDS) finden, deren Intensität dem Hauptpeak verlorengeht.

Im folgenden wird untersucht, welchen Einfluß die TDS auf das Linienprofil, insbesondere auf den Linienfuß hat.

Für die Abweichung der Gitterpunkte aus ihrer Ideallage gilt im eindimensionalen Fall:

$$\Delta r_p = A_k \sin 2 \pi (v t + k r_p)$$

In die Korrelationsfunktion

$$\frac{1}{N} z^{*2} (r) = \sum_m h_m (r - m a)$$

setzt man

$$h_m = \frac{1}{N} \sum_q \delta (r - (\Delta r_p - \Delta r_q))$$

mit

$$\Delta r_p - \Delta r_q = \sin 2 \pi \frac{m+q}{n} - \sin 2 \pi \frac{q}{n}, \quad m = p - q$$

ein.

$\Delta r_p - \Delta r_q$ ist periodisch in $n = \frac{1}{ka}$, folglich gilt:

$$h_m = h_{m+n}$$

Geht man zu kontinuierlichen Variablen über, so erhält man:

$$h_m = \int_0^1 \delta \left(r - A_k \left(\sin 2\pi \left(\frac{m}{n} + z \right) - \sin 2\pi z \right) \right) dz$$

mit

$$\sigma_m^2 = A_k^2 \left(1 - \cos 2\pi \frac{m}{n} \right)$$

Durch Fouriertransformation ergibt sich

$$\begin{aligned} H_m(s) &= \int h_m(r) \cos 2\pi r s \, dr \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{2\pi s}{2p!} \int_{-\infty}^{\infty} r^{2p} h_m(r) \, dr \end{aligned}$$

und nach längerer Rechnung

$$\begin{aligned} H_m(s) &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-2\pi^2 \sigma_m^2 s^2)^p}{(p!)^2} = J_0(2\sqrt{2}\pi \sigma_m s) \\ &= 1 - 2\pi^2 \sigma_m^2 s^2 + \pi^4 \sigma_m^4 s^4 - \dots \end{aligned}$$

Als Näherungen für die BESSEL-Funktion, die sich für die Durchführung der WARREN-AVERBACH-Näherung eignen, werden benutzt:

$$a) \quad H_m(s) = 1 - 2\pi^2 \sigma_m^2 s^2$$

$$b) \quad H_m(s) = e^{-2\pi^2 \sigma_m^2 s^2} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-2\pi^2 \sigma_m^2 s^2)^p}{p!}$$

In der Abb. 11 sind die BESSEL-Funktion 0-ter Ordnung sowie die beiden angegebenen Näherungen eingezeichnet. Man sieht, daß Näherung b) besser ist als Näherung a).

Für $x < 1$, d.h. $2\pi^2 \sigma_m^2 s^2 < \frac{1}{4}$, sind die Näherungen sicher gut, werden dann aber, insbesondere im Fall a), sehr schnell schlechter.

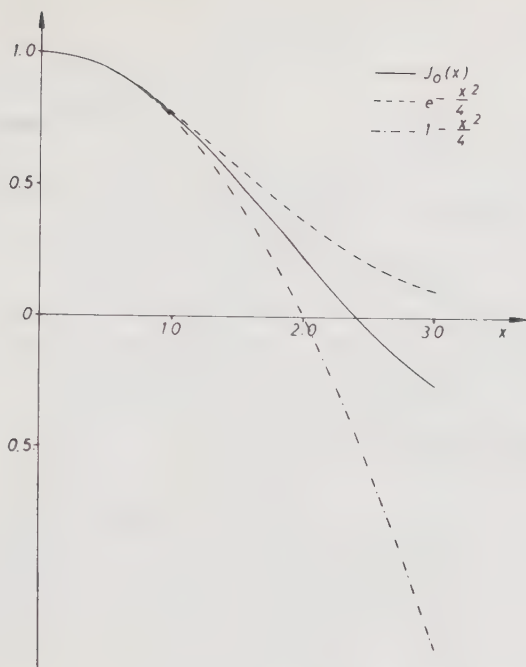


Abb. 11: Näherungen für die BESSEL-Funktion 0-ter Ordnung.

Zunächst soll die Näherung a) benutzt werden. Mit ihr ergibt sich in der WARREN-AVERBACH-Näherung

$$H_h(r) = 1 - 2\pi^2 s_h^2 A_k^2 + 2\pi^2 s_h^2 A_k^2 \cos 2\pi k r$$

und daraus die Einphononenstreuung einer Welle

$$I_h(s) = (1 - 2\pi^2 s_h^2 A_k^2) \delta(s) + \pi^2 s_h^2 A_k^2 (\delta(s-k) + \delta(s+k))$$

Die Hauptinterferenz ist um den Faktor $1 - 2\pi^2 s_h^2 A_k^2 = 1 - 2M_k$ geschwächt, der sich in den Satellitenpeaks wiederfindet.

Haben wir eine Wellenzahlverteilung $P(k)$, so erhalten wir:

$$I_h(s) = (1 - 2\pi^2 s_h^2 \int_{-\infty}^{\infty} P(k) A_k^2 dk) \delta(s) + 2\pi^2 s_h^2 (P(k) A_k^2)_{(s=k)}$$

Der Temperaturfaktor ist also $M = \pi^2 s_h^2 \int P(k) A_k^2 dk$.

Benutzen wir nunmehr die Näherung b), so erhalten wir:

$$H_h(r) = e^{-2\pi^2 s_h^2 \sigma_k^2(r)}$$

Setzt man σ_k^2 ein, und zerlegt wie folgt

$$H_h(r) = e^{-2\pi^2 s_h^2 A_k^2} + e^{-2\pi^2 s_h^2 A_k^2} (e^{2\pi^2 s_h^2 A_k^2 \cos 2\pi k r} - 1)$$

so erhält man mit $2\pi^2 s_h^2 A_k^2 = M_k$

$$\begin{aligned} I_h(s) &= e^{-2M_k} \delta(s) + e^{-2M_k} F(e^{2M_k \cos 2\pi k r} - 1) \\ &= e^{-2M_k} \delta(s) + e^{-2M_k} \sum_{n=1}^{\infty} M_k^n \sum_{m=0}^n \frac{1}{m!(n-m)!} \delta(r - (n-2m)k) \end{aligned}$$

Das Ergebnis sind Streueffekte abnehmender Intensität bei $s = \pm nk$, was einer Mehrphononenstreuung entspricht.

Setzt man wieder eine Wellenzahlverteilung $P(k)$ ein, so ergibt sich

$$I_h(s) = e^{-2M} \delta(s) + e^{-2M} F(e^{2\pi^2 s_h^2} F_k(P_k A_k^2) - 1)$$

woraus für die diffuse Thermostreuung folgt:

$$I_{TDS}(s) = e^{-2M} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2\pi^2 s_h^2)^n}{n!} (P_k A_k^2)^{*n} \quad (s=k)$$

Der Intensitätsanteil der Mehrphononenstreuung an der gesamten Thermostreuung läßt sich abschätzen. Es gilt:

$$\frac{\int I_h ds}{\int I_{TDS} ds} = \frac{(2M)^n}{n! (e^{2M} - 1)}$$

In der folgenden Tabelle 3 ist der Anteil der Mehrphononenstreuung an der gesamten Thermostreuung für verschiedene Werte von $2M$ angegeben.

Tabelle 3

$\begin{matrix} 2M \\ n \end{matrix}$	0,1	0,2	0,3	0,6	0,8	1
1	0,951	0,903	0,857	0,730	0,653	0,582
2	$4,7 \cdot 10^{-2}$	0,0903	0,129	0,219	0,261	0,291
3	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,006	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$	0,070	0,097
4	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$6,57 \cdot 10^{-3}$	0,014	0,024

Für Polyäthylen erhalten wir für den 200- und 400-Reflex senkrecht zur Kettenrichtung nach RULAND (1967) folgende Werte für 2M:

Tabelle 4

T	(200)	(400)
-170°C	0,08	0,28
25°C	0,2	0,8
100°C	0,25	1,0

Ein Vergleich der beiden Tabellen zeigt, daß der Anteil der Mehrphononenstreuung immerhin zwischen 10% und 40% schwankt.

Im dreidimensionalen Fall ergibt sich für eine Welle mit Wellenvektor $\vec{k}$ und Amplitude $\vec{A}_k$

$$I_h(\vec{s}) = (1 - 2\pi^2 (\vec{A}_k \cdot \vec{s}_h)^2 \delta(\vec{s}) + \pi^2 (\vec{A}_k \vec{s}_h)^2 (\delta(\vec{s}-\vec{k}) + \delta(\vec{s}+\vec{k})))$$

Gehen wir von einer Wellenverteilung

$$P(\vec{k}) = P_L(\vec{k}) + P_{T_1}(\vec{k}) + P_{T_2}(\vec{k}) = \sum_i P_i$$

aus, wobei L für longitudinal und T_i für transversal stehen, so erhalten wir:

$$I_h(\vec{s}) = (1 - 2\pi^2 \sum_i \int_v P_i(\vec{k}) (\vec{A}_{k_i} \vec{s}_h)^2 dv_k) \delta(\vec{s}) + 2\pi^2 \sum_i (P_i(\vec{k}) (\vec{A}_{k_i} \vec{s}_h)^2)_{(\vec{s}=\vec{k})}$$

$$\begin{aligned} \text{Setzt man } A^2(\vec{k}) &= \frac{h}{2\pi^2 v(\vec{k}) m} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h v(\vec{k})}{k_B T}} - 1} \right] \\ &= \frac{h}{4\pi^2 v m} \operatorname{ctgh} \left[\frac{h v}{2 k_B T} \right] \quad k_B \text{ Boltzmann-Konstante} \end{aligned}$$

und $P_i(\vec{k}) = v_0 Y_{1/v_0}(\vec{k})$, wobei Y_{1/v_0} die Gestaltsfunktion der BRILLOUIN-Zone ist, d.h. nehmen wir Gleichverteilung innerhalb der BRILLOUIN-Zone an, so folgt:

$$I_{\text{TDS}}(\vec{k}) = Y_{1/v_0}(\vec{k}) \frac{h s_h^2}{2 m} \sum_i \frac{\cos^2 \alpha_{ikh}}{v_i(\vec{k})} \operatorname{ctgh} \left[\frac{h v_i(\vec{k})}{2 k_B T} \right]$$

wobei $v_i(\vec{k})$ die Dispersionskurve des Zweiges i als Funktion von $\vec{k}$ und $\cos \alpha_{ikh}$ der Kosinus des Winkels zwischen Amplitudenrichtung $\vec{A}_k$ und der Richtung von $\vec{s}_h$ für den Zweig i ist.

In der DEBYE'schen Näherung wird nun zusätzlich angenommen, daß $v = v_g \cdot k$ ohne Dispersion und isotrop ist. Ferner wird die BRILLOUIN-Zone als Kugel angenähert, so daß

$$Y_{1/v_0}(\vec{k}) = Y_{k_{\text{Max}}}(\vec{k}), \quad k_{\text{Max}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi v_0}}$$

gilt.

Mit diesen Näherungen folgt für I_{TDS} :

$$I_{\text{TDS}}(\vec{s}) = Y_{k_{\text{Max}}}(\vec{s}) \frac{h s_h^2}{2 m v_g s} \operatorname{ctgh} \left[\frac{h v_g s}{2 k_B T} \right]$$

oder für $T \gg \Theta$ (Θ DEBYE-Temperatur)

$$I_{\text{TDS}}(\vec{s}) = Y_{k_{\text{Max}}}(\vec{s}) \frac{k_B T}{m v_g^2 s^2} s_h^2$$

Im Pulverdiagramm ergibt dies:

$$\begin{aligned} \{I_{\text{TDS}}\}_1 &= \frac{k_B T s_h^2}{m v_g^2} \cdot 2\pi \varrho_n \left| \frac{k_{\text{Max}}}{s} \right| \\ &= \frac{M}{k_{\text{Max}}} \varrho_n \left| \frac{k_{\text{Max}}}{s} \right| \end{aligned}$$

Um den Einfluß von $\{I_{TDS}\}$ auf den Linienfuß abzuschätzen, wurde die schon früher benutzte LORENTZ-Funktion verwendet und für einen Wert von $2M = 0,08$, der Literaturwerten für den (110)-Reflex des Polyäthylens bei Zimmertemperatur entspricht,

$$\{I_h\} = \{I_0\} (1 - 2M)$$

und $\{I_{TDS}\}$ nach der obigen Formel berechnet.

Das Ergebnis für die Intensitäten sowie die $s'^2 I$ -Auftragung sind in Abb. 12 zu sehen. Es wurde dabei nicht berücksichtigt, daß I_{TDS} mit I_L noch gefaltet werden muß. Das Ergebnis der Faltung wäre aber ein noch langsamerer Abfall von I_{TDS} . Wie man sieht, geht die s'^{-2} -Abhängigkeit völlig verloren.

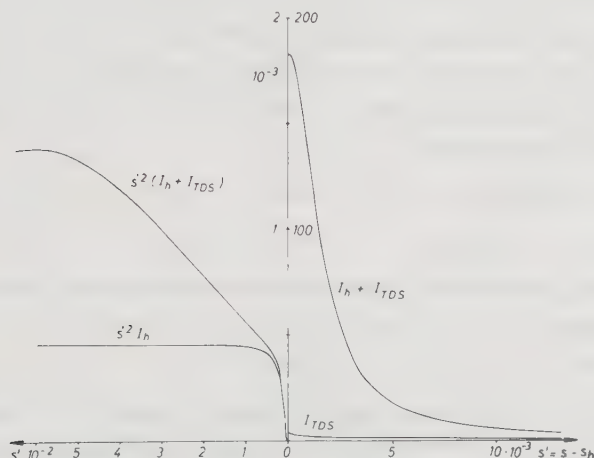


Abb. 12: Einfluß der diffusen Thermostreuung auf den Linienfuß.

2.4. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen für experimentelle Untersuchungen bei Polymeren

Das ursprüngliche Ziel der Arbeit war, mit Hilfe der in Abschnitt 2.2.2. besprochenen direkten Auswertungsmethoden modellunabhängig verschiedene Parameter der Gitterfehlordnung für Polymere zu erhalten.

Bei der Auswertung der ersten Streudiagramme ergab sich jedoch die Schwierigkeit, daß der dafür erforderliche, theoretisch vorhergesagte und in zahlreichen Untersuchungen bei Metallen auch benutzte s^{-2} -Abfall des Profils im Linienfuß nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. Dies führte zu den in diesem Kapitel dargestellten Überlegungen. Demnach führt der Gittergrößeneffekt für das einzelne Reflexprofil zwar zu einem s^{-2} -Verhalten. Anhand von Modellrechnungen für realistische Profile konnte jedoch gezeigt werden, daß durch eine Vielzahl von zusätzlichen Effekten ein s^{-2} -Verhalten im Linienfuß gar nicht zu erwarten ist.

Falls man völlig sicher ist, daß die Ausläufer der Profile mit s^{-2} abfallen müssen, wenn nur der Gittergrößeneffekt betrachtet wird, könnte man versuchen, alle übrigen Einflüsse durch die Abtrennung des Untergrundes zu beseitigen. Man müßte in einem trial-and-error-Verfahren denjenigen "wahren" Untergrund ermitteln, der nach der Abtrennung einen s^{-2} -Abfall in der Intensität beläßt. Dieses Verfahren wird bei der Varianz-Methode auch angewendet.

Dagegen ist zweierlei einzuwenden:

1) Das Verfahren ist nicht eindeutig.

Unter der Annahme eines exakten s^{-2} -Abfalles im Linienfuß ergibt sich eine gemessene Gesamtfunktion

$$I(s) = \frac{a}{s^2} + f(s)$$

wobei aus a der Zahlenmittelwert der Durchschußlängenverteilung $\langle l_h \rangle_n$ ermittelt wird und $f(s)$ der Untergrund ist, der die besprochenen Komponenten enthält. Weiß man nichts über die Funktion $f(s)$, so kann man im Prinzip jeden beliebigen konstanten Wert für a durch geeignete Wahl der Funktion $f(s)$ erzeugen:

$$a = I(s) s^2 - f(s) s^2$$

Natürlich wird dieses Verfahren in der Praxis nur einen gewissen Bereich von vernünftigen Werten für a liefern. Eine genaue Bestimmung von a ist aber mit Sicherheit willkürlich. Das Problem wäre lösbar, würde man die Funktion $f(s)$ genau kennen. Dies ist aber nicht der Fall.

2) Das Verfahren macht bestimmte Voraussetzungen über die Art der Gitterstörung.

In Abschnitt 2.3.2. konnte gezeigt werden, daß es, abgesehen von Gitterschwingungen, durchaus Gitterfehler gibt, deren Einfluß im Rahmen der hier geforderten Genauigkeit im Linienfuß zu bemerken ist.

Das beschriebene Abtrennverfahren setzt voraus, daß sich dieser Beitrag der Gitterstörungen im Linienfuß ebenfalls mit s^{-2} äußert oder aber gar nicht vorhanden ist. Anderenfalls wird auch die Information über die zu untersuchenden Gitterstörungseffekte unter Umständen mit abgetrennt, wie z.B. bei homogenen Gitterdeformationen mit asymmetrischer Verteilungsfunktion.

Man muß deshalb zu dem Schluß kommen, daß eine Linienprofilanalyse bei Polymeren, die auf eine genaue Erfassung der Reflexfüße angewiesen ist, ohne Willkür nicht möglich ist.

Versuche in dieser Richtung wurden auch nur von wenigen Autoren unternommen (KATAYAMA, 1961; KURIBAYASHI, TANAKA und NAGAI, 1963; BUCHANAN und MILLER, 1966; KULSHRESHTHA et al. 1971, 1973). Die meisten Arbeiten, insbesondere zahlreiche Beiträge von HOSEMAN und Mitarbeitern, interpretieren nur die integrale Breite der Reflexe. Hierfür gilt aber die in Abschnitt 2.2.1. erläuterte Einschränkung, daß bei einer derartigen Auswertung von vorneherein Annahmen über die Art der Gitterstörung benötigt werden.

Als einziger Ausweg erscheint die Variation eines Parameters, der die Gitterstörungen stark beeinflußt, die übrigen Einflüsse auf das Linienprofil jedoch wenig. Man kann erwarten, daß die Temperatur ein solcher Parameter ist. So wird sich etwa die Kristallitgröße bei einer Abkühlung von Zimmertemperatur an nicht merklich ändern, während dies für die Fehlordnung im Gitter durchaus möglich erscheint. Untersuchungen von KILLAN (1962) und HÖHNE (1970), die in Abhängigkeit von der Temperatur die Linienbreiten verschiedener Polyäthylen-Präparate gemessen und im Rahmen des Parakristall-Modells interpretiert haben, lassen dies jedenfalls erwarten.

3. Durchführung und Auswertung der Messungen

3.1. Bau einer Röntgenkamera für Tieftemperaturmessungen

Zur temperaturabhängigen Messung der Linienprofile von Röntgenweitwinkelreflexen teilkristalliner Polymere war zunächst der Bau einer Tieftemperatur-Röntgenkamera erforderlich.

Da sich einerseits der Probenhalter aus kältetechnischen Gründen im Vakuum befinden sollte und sich andererseits bei der Einstellung tiefer Präparattemperaturen im Vakuum infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit der Polymeren Schwierigkeiten ergaben, war es erforderlich, ein Zwei-Kammer-System zu entwickeln.

Das Präparat befindet sich in einer inneren Kammer, in der durch Luft der erforderliche Wärmekontakt hergestellt wird. Die innere Kammer ihrerseits ist von einer Vakuumglocke umgeben.

Die Apparatur ist in Abb.13 schematisch dargestellt.

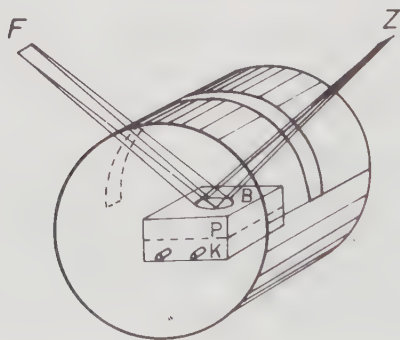


Abb.13: Schema der Tieftemperaturkamera.

Die Messung erfolgt in Reflexion. Der Präparatsträger P stellt die innere Kammer dar. Er ist nach unten durch eine Indiumdichtung, nach oben durch eine Berylliumfolie abgeschlossen. Durch einen leichten Federdruck wird das Präparat gegen die Berylliumfolie und eine Begrenzungsleiste gedrückt, wodurch der Einfluß der thermischen Ausdehnung des Präparates auf die Geometrie der Meßanordnung eliminiert wird.

Die Präparattemperatur wird mit einem Thermoelement gemessen. Der Präparat-träger ist mit einem Metallblock M verschraubt, der durch einen Kühlmitteldurch-lauf bzw. eine Heizvorrichtung temperiert wird. Der Metallblock ist isoliert in der Vakuumblocke V (10^{-3} Torr) befestigt, die mit einem strahlungsdurchlässigen Mylar-Fenster versehen ist. Flexible Vakuum- und Kälteleitungen befinden sich im Verschlußdeckel der Glocke. Diese wird anstelle des üblichen Präparatträgers in das Philips-Horizontal-Diffraktometer eingesetzt. Der Philips-Röntgengenerator mit einer Cu-Feinfokusröhre wird mit 40 KV und 20 mA betrieben. Die Streuintensität wird mit einem Ni-Filter und Impulshöhen-diskrimination monochromatisiert und mit einem Proportionalzähler registriert.

Die Dichtigkeit der inneren Kammer sowie die Einstellung der Präparattemperatur werden bei jeder Messung wie folgt überprüft:

Die Lage der Weitwinkelinterferenzen verändert sich mit der Temperatur entsprechend der Vergrößerung oder Verkleinerung der Gitterparameter. Man kann deshalb auch kleine Änderungen der Präparattemperatur genau verfolgen, wenn man das Zählrohr auf eine Reflexflanke stellt. Auf diese Weise ergaben Messungen, bei denen sich die Probe im Vakuum befand, noch Stunden nach Erreichen der gewünschten Meßtemperatur am Probenhalter eine Änderung der Präparattemperatur. Dagegen erreichte das Präparat bei Messungen mit dem Zwei-Kammer-System etwa nur 10 min nach dem Probenhalter eine konstante Temperatur.

Kontrollmessungen ergaben, daß die durch die thermische Ausdehnung der Metallteile bedingte Veränderung der Streugeometrie leicht zu einer Änderung von Lage, Intensität und Profil der Reflexe führt. Im oberen Teil der Abb.14 ist links die Streugeometrie bei hohen, rechts bei tiefen Temperaturen dargestellt. Die Präparatoberfläche sitzt links durch die thermische Ausdehnung der Metallteile bedingt, höher. Dies ändert nicht nur die Reflexlage, sondern auch das ausgeleuchtete Volumen und damit die Reflexintensität sowie das Linienprofil winkelabhängig. Das Profil ändert sich infolge der unterschiedlichen Verzerrung der Streukurve durch die Absorptionskorrektur. Im unteren Teil der Abb.14 ist eine Streugeometrie gezeichnet, bei der sich zwar die Lage der Präparatoberfläche und damit die Lage der Reflexe, aber durch eine geeignete Wahl von Blenden und Präparatdicke nicht das ausgeleuchtete Volumen ändert, wenn man die Divergenz des einfallenden Strahles vernachlässigt.

Daß sich bei dieser Streugeometrie tatsächlich an Intensität und Profil nichts ändert, wurde dadurch überprüft, daß die Präparatoberfläche bei einer festen Temperatur in die verschiedenen möglichen Lagen gebracht wurde.

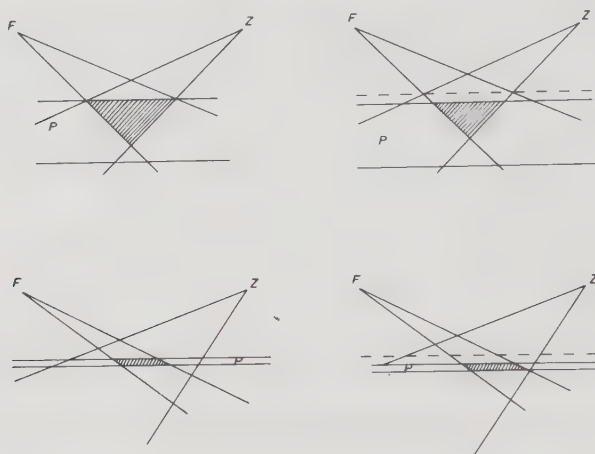


Abb. 14: Veränderung der Streugeometrie durch thermische Ausdehnung des Präparatträgers.

Um die Verschiebung der Reflexlage korrigieren zu können, wurde bei den einzelnen Meßtemperaturen die Lage der Präparatoberfläche zum einen mit dem Kathetometer bestimmt, zum anderen aus den Abweichungen der Reflexlagen eines Standardpräparates von Literaturwerten bestimmt. Beide Verfahren führten zu identischen Werten.

3.2. Auswahl und Präparation des Probenmaterials

Ziel der experimentellen Untersuchungen ist es, die Temperaturabhängigkeit der Gitterstörungen zu bestimmen, um daraus Schlüsse über die Art der Gitterstörungen zu ziehen. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die verschiedenen Proben ausgewählt.

Zunächst wurde eine Serie von verschiedenen Polyäthylen-Präparaten der Firma BASF AG. untersucht, die sich durch ihren Kristallanteil und Verzweigungsgrad unterscheiden.

Sämtliche Proben erfuhren die gleiche Vorbehandlung: Sie wurden 2 h bei 200°C unter Stickstoff zwischen zwei Teflonplatten in der Schmelze gehalten, dann langsam abgekühlt und anschließend 50 h knapp unterhalb des Schmelzbeginns getempert. Ein Vergleich entsprechender Reflexe bei Durchstrahl- und Reflexionsmessungen ergab, daß kaum Textur vorhanden war. Die Probenbezeichnung sowie die Kristallanteile sind im folgenden zusammengestellt:

Polyäthylen 3 (Lupolen 6041 D)	0,83 (unverzweigt)
Polyäthylen 6 (Lupolen 5041 D)	0,68 (verzweigt)
Polyäthylen 4 (Lupolen 1800)	0,45 (stark verzweigt)

Eine Interpretationsmöglichkeit der Messungen an diesen Proben war die Annahme temperaturabhängiger homogener Gitterdeformationen, die durch Akkommodations-schwierigkeiten in der Gesamtstruktur infolge der Anisotropie der thermischen Ausdehnung bedingt sind. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden anschließend Proben gewählt, bei denen diese Akkommodationsschwierigkeiten nicht oder wenigstens in wesentlich geringerem Ausmaß vorhanden sein sollten.

Die Präparate PE 3 und PE 6 wurden 25 h bei 60°C mit einem Überschuß an 100%iger HNO₃ oxidiert. Die Proben wurden danach mit dest. H₂O und anschließend mit Aceton extrahiert sowie im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Man kann davon ausgehen, daß durch diese Behandlung bevorzugt die amorphen Bereiche oxidiert werden und eventuell anschließend langsam auch ein Abbau der Kristallite erfolgt. Röntgenographische und kalorimetrische Kristallinitätsbestimmungen stützen diese Aussage. Nach der Behandlung liegen also pulverförmige, homogene Polyäthylen-"Einkristallaggregate" vor, bei denen beim Abkühlen kaum Akkommodationsschwierigkeiten zu erwarten sind.

Diese Proben wurden anschließend starkem mechanischen Druck ausgesetzt (ca. 700 kp/cm²), getempert und erneut untersucht.

Ferner wurde ein gepreßtes (ca. 1000 kp/cm²) und anschließend getempertes Präparat lösungskristallisierter PE-Einkristalle aus Marlex 6015 untersucht. *)

Um sicher zu sein, daß die gefundenen Effekte bei einer größeren Substanzklasse anzutreffen sind, untersuchten wir abschließend noch ein Niederdruck-Polypropylen-Präparat der Firma CHEMISCHE WERKE HÜLS AG. (Vestolen P 5200).

*) Für die Präparation danke ich den Herren Dr. R.K. Bayer und Dipl. Chem. W. Grüber aus unserer Arbeitsgruppe.

3.3. Entwicklung von Methoden zur Verbesserung der Absorptionskorrektur

Um die für die Auswertung im allgemeinen benötigte Reflexintensität $I_h(s)$ zu erhalten, deren Profil lediglich durch Struktur und Gestalt der Kristallite im Präparat bestimmt ist, muß man an der gemessenen Intensitätsfunktion $I_{h,obs}(s)$ verschiedene Korrekturen vornehmen.

Für die in dieser Arbeit beabsichtigte Auswertung können alle Korrekturen weggelassen werden, die Lage, Breite und Symmetrie einer Interferenzlinie nicht verändern und zusammen mit dem Untergrund abgetrennt werden. Es verbleiben dann die folgenden Beiträge zu $I_{h,obs}(s)$

- 1) Die apparative Verbreiterung $I_{App}(s)$, die durch die endliche Ausdehnung des Fokus, die Strahlendivergenz, Justierfehler und die Güte der Monochromatisierung bestimmt wird.
- 2) Die Verbreiterung $I_{Abs}(s)$ aufgrund der endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Präparat.

$I_{h,obs}(s)$ ist das Faltungsprodukt der einzelnen Intensitäten $I_i(s)$. Um die gesuchte Intensität $I_h(s)$ zu erhalten, muß I_{obs} mit dem Faltungsprodukt der übrigen Intensitäten entfaltet werden.

Die Funktion I_{App} kann man durch Messungen mit einem sehr dünnen Präparat eines Materials erhalten, das "ideale" Kristallstruktur hat. Der weitaus überwiegende Teil der Verzerrung des Linienprofils bei den in dieser Arbeit durchgeführten Reflexionsmessungen ist durch die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Präparat infolge der geringen Röntgen-Absorptionskoeffizienten μ der Polymeren bedingt.

Wir haben uns deshalb intensiv mit der Absorptionskorrektur der gemessenen Linienprofile beschäftigt.

In der üblichen Goniometer-Anordnung, die in Abb.15 skizziert ist, wird die Streuintensität als Funktion des Streuwinkels 2θ gemessen, der mit $\vec{s}$ durch die Beziehung

$$\left| \vec{s} \right| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

verknüpft ist.

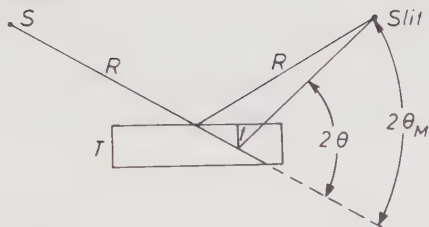


Abb.15: Goniometer-Anordnung

Ins Zählrohr fällt dabei nicht nur die Intensität, die an der Oberfläche des Präparates unter dem tatsächlich gemessenen Winkel $2\theta_M$ gestreut wird, sondern auch Intensität aus tieferen Schichten, der ein anderer Streuwinkel 2θ entspricht.

Das gesuchte Linienprofil $I_h(2\theta)$ ist mit dem gemessenen Linienprofil $I_{\text{obs}}(2\theta_M)$ durch die folgende Integralgleichung verknüpft:

$$I_{\text{obs}}(2\theta_M) = \int I(2\theta) h(2\theta, 2\theta_M) d(2\theta),$$

wobei die Funktion h die beschriebene Verzerrung bewirkt. Im allgemeinen ist eine Lösung dieser Integralgleichung nicht möglich.

Die folgende Behandlung des Problems wurde von KEATING und WARREN (1952) vorgeschlagen. Mit der in Abb.15 skizzierten Meßanordnung erhält man die in Abb.16 angegebene Funktion h . Mit diesem Ansatz folgt eine bequeme Entfaltung des Profils mit Hilfe seiner ersten Ableitung:

$$I = I_{\text{obs}} - \frac{\sin 2\theta_M}{2\mu R} I'_{\text{obs}}$$

Dabei werden infolge der Nichtberücksichtigung der exakten Form des ausgeleuchteten Volumens in Abhängigkeit vom Blendensystem systematische Fehler gemacht. Von HUBINGER und RULAND (1973) wurden zwei Methoden angegeben, die eine verbesserte Auswertung der Streudiagramme gestatten. Eine ähnliche Behandlung des Problems wurde von DINEEN (1973) durchgeführt.

Die exakte Form des ausgeleuchteten Volumens, wie sie von MILBERG (1958) angegeben wurde, sowie die sich daraus ergebende Funktion h sind in der Abb.17 gezeigt.

$$h = h(2\theta, 2\theta_M) = \exp\left[-\frac{2\mu R}{\sin 2\theta_M} (2\theta - 2\theta_M)\right] \gamma_{2\theta_M + U}$$

$$U = \frac{2T \cos \theta_M}{R}$$

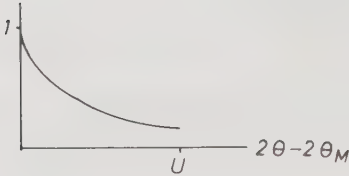
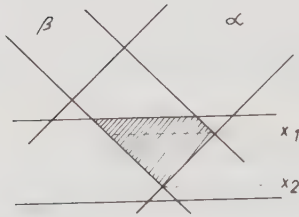


Abb.16: Verschmierfunktion h nach KEATING und WARREN.



$$h = \exp\left[-\frac{2\mu R}{\sin 2\theta_M} 2\theta'\right] \gamma_{\frac{\alpha-\beta}{2}}$$

$$+ \left(\frac{\alpha+\beta}{2\beta} - \frac{2\theta'}{\beta}\right) \exp\left[-\frac{2\mu R}{\sin 2\theta_M} 2\theta'\right] \gamma_{\frac{\alpha+\beta}{2}}$$

$$2\theta' = 2\theta - 2\theta_M$$

Abb.17: Berücksichtigung der exakten Form des ausgeleuchteten Volumens.

Die Divergenzblende ist mit β , die Austrittsblende mit α bezeichnet.

In der Abb.18 sind die Funktionen h für ein realistisches Beispiel nach KEATING und WARREN sowie nach der verbesserten Form dargestellt.

Wählt man Divergenzblende und Austrittsblende gleich groß, so ergibt sich für h :

$$h = \left(1 - \frac{2\theta - 2\theta_M}{\alpha}\right) \cdot \exp\left[-\frac{2\mu R}{\sin 2\theta_M} (2\theta - 2\theta_M)\right]$$

In beiden Fällen ist h nicht nur eine Funktion von $2\theta - 2\theta_M$, sondern explizit auch von $2\theta_M$, so daß es sich um keine eigentliche Faltung handelt und somit zumindest kontinuierlich über größere Winkelbereiche eine Lösung der Integralgleichung mit Hilfe der Fouriertransformierten nicht möglich ist.

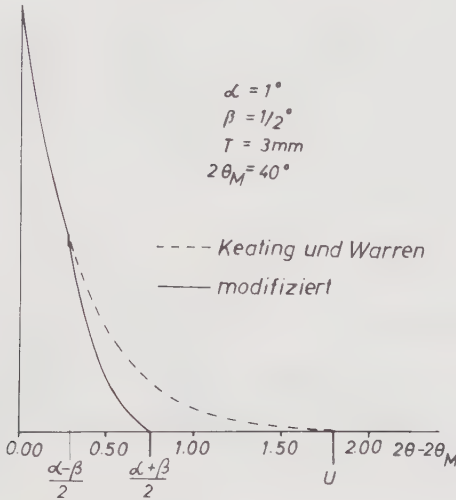


Abb.18: Näherungen für die Verschmierfunktion h .

Der letztere Fall ($\alpha = \beta$) ist zwar experimentell etwas unangenehmer, doch ergibt sich die Möglichkeit, für h näherungsweise zu schreiben:

$$h \approx \exp \left[- \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2\mu R}{\sin 2\theta_M} \right) (2\theta - 2\theta_M) \right]$$

Damit erhält h dieselbe exponentielle Form wie bei KEATING und WARREN, nur ist der Exponent um größenordnungsmäßig 10 bis 20 % verändert. Als Lösung der Integralgleichung läßt sich dann angeben:

$$I = I_{\text{obs}} - b I'_{\text{obs}} \quad \frac{1}{b} = \frac{1}{\alpha} + \frac{2\mu R}{\sin 2\theta_M}$$

Die Abb.19 zeigt, daß unsere Näherung, die mittlere Kurve, die wahre Funktion h recht gut approximiert und gegenüber der Funktion h nach KEATING und WARREN eine Verbesserung darstellt.

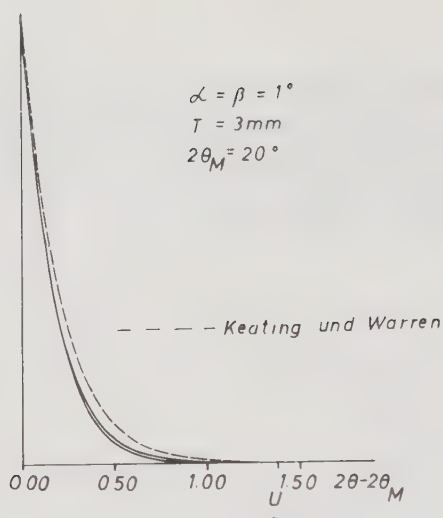


Abb. 19: Güte verschiedener Näherungen für die Funktion h .

Dies konnte ebenfalls bei der Entzerrung von analytisch vorgegebenen Testlinienprofilen festgestellt werden. Die Abb. 20 zeigt, daß insbesondere in den Ausläufern des Profils eine Verbesserung erzielt werden kann.

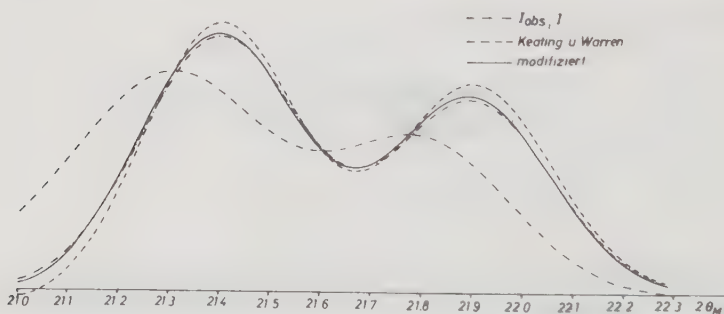


Abb. 20: Entschmierung eines Testlinienprofils mit Hilfe der Ableitungsmethoden.

Eine andere Möglichkeit der Entzerrung ist ein auf van CITTERT zurückgehendes Iterationsverfahren zur Entfaltung von Faltungsprodukten:

$$I_{\text{obs}} = I * h, \quad I_{N+1} = I_N + (I_{\text{obs}} - I_N * h), \quad I_0 = I_{\text{obs}}$$

Wir haben dieses Verfahren auf die Testlinienprofile angewendet. Die ersten zehn Iterationen sind in der Abb.21 oben zu sehen. Ab der 35. Iteration findet man Deckungsgleichheit mit dem Ausgangsprofil, wie der untere Teil der Abb.21 zeigt. Allerdings erfordert dieses Verfahren umfangreiche Computerprogramme und erheblich mehr Rechenzeit. Dafür ist es allgemeiner anwendbar als das erste Verfahren.

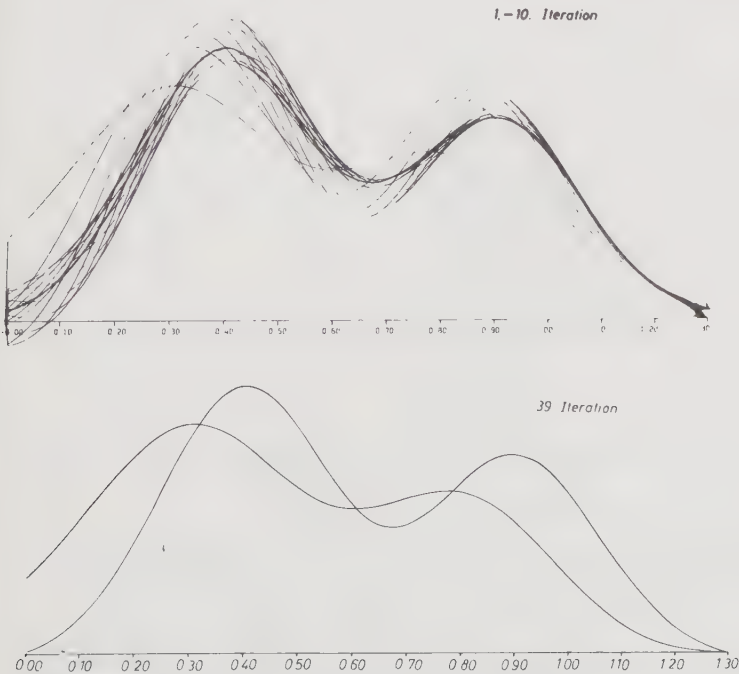


Abb.21: Entschmierung eines Testlinienprofils mit Hilfe der Iterationsmethode nach van CITTERT.

In der Abb.22 ist die Entschmierung von experimentellen Meßkurven gezeigt. Im oberen Teil ist ein Ausschnitt aus dem Streudiagramm eines PE-Präparates zu sehen, im unteren ist der erste Reflex vergrößert abgebildet.

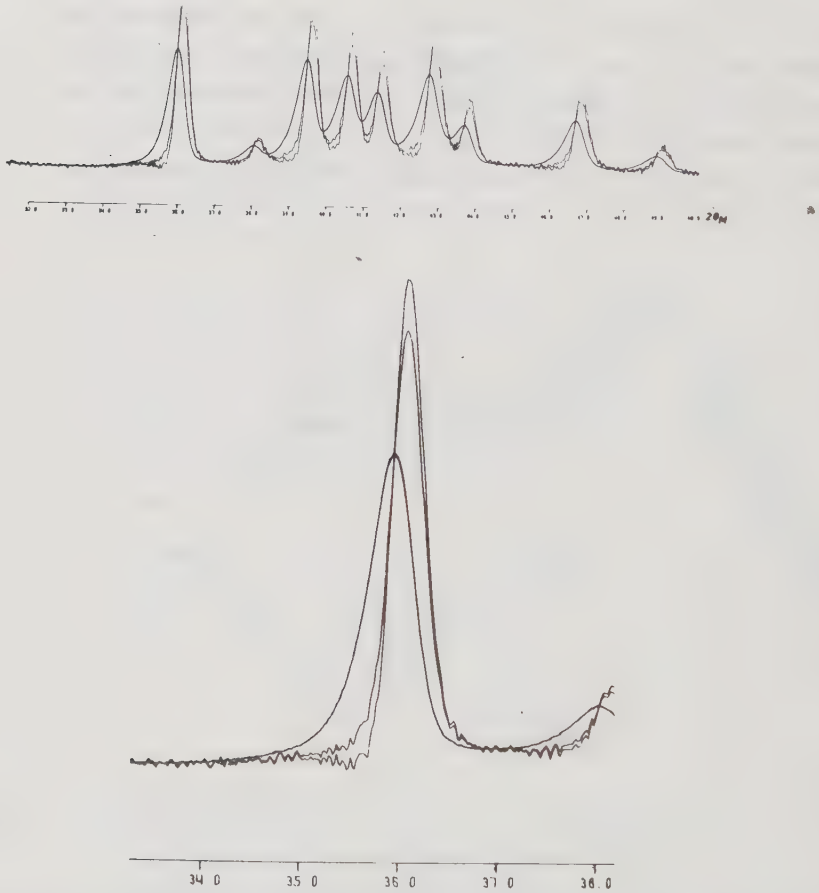


Abb. 22: Ausschnitte aus einem gemessenen und mit den Ableitungsmethoden korrigierten Streudiagramm von Polyäthylen.

Außer der Meßkurve sind die korrigierten Profile nach KEATING und WARREN, sowie nach der von uns entwickelten Ableitungsmethode eingezeichnet. Letztere liefert, wie oben gezeigt, die gleichen Ergebnisse wie die Entschmierung mit dem Iterationsverfahren.

Man erkennt, daß das Entschmierungsverfahren nach KEATING und WARREN das Profil "überkorrigiert". Die Unterschiede erscheinen vielleicht vernachlässigbar klein. Eine $s'^2 I$ -Auftragung zeigt jedoch die Bedeutung für die Ausläufer der Reflexe. In Abb. 23 ist der Ausläufer des (110)-Reflexes in Richtung kleinerer Streuwinkel eines PE-Präparates vom Untergrund so abgetrennt worden, daß sich in der $s'^2 I$ -Auftragung für große Werte von s' ein konstanter Wert ergibt. Für dieselbe Abtrennung folgt aus der KEATING-und-WARREN-Methode ein monotonen Ansteigen von $s'^2 I$. Es sei nochmals auf das Ergebnis des Kapitels 2 hingewiesen, daß eine derartige Abtrennung in hohem Maße willkürlich ist und nicht etwa bedeutet, daß $I_h(s')$ tatsächlich mit s'^{-2} abfällt.

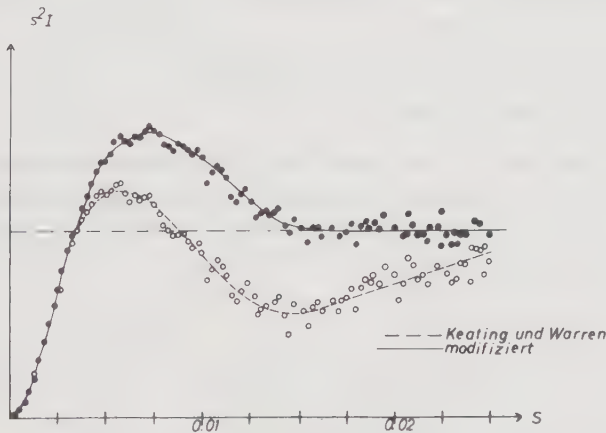


Abb. 23: Einfluß der verschiedenen Ableitungsmethoden auf den Linienfuß.

3.4. Charakteristische Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Einflusses von Gitterstörungen auf das Linienprofil

Vergleicht man das Streudiagramm eines beliebigen Präparates bei verschiedenen Temperaturen (s. Abb. 24), so fällt zunächst zweierlei auf:

- 1) Die Reflexe liegen bei anderen Streuwinkeln.
- 2) Die Intensität der Reflexe nimmt mit sinkender Temperatur zu, die Intensität des Untergrundes ab.

Die erste Aussage hat ihre Ursache in der Verkleinerung der Gitterparameter mit abnehmender Temperatur. Auf diese Weise wurden von SWAN (1962) und SHEN (1968) die Gitterkonstanten der Elementarzelle von schmelzkristallisiertem PE in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Die zweite Beobachtung liegt an der Zunahme der thermodiffusen Streuung mit steigender Temperatur, die eine Schwächung der Intensität der Kristallinterferenzen entsprechend dem DEBYE-WALLER-Faktor bedingt. Letzterer wurde von IOHARA, IMADA und TAKAYANAGI (1971, 1972) bestimmt.

Verschiebt man das Profil für 100°K in der Abb. 24 horizontal und vertikal so, daß die Lage der Maxima in 2θ sowie die Basislinien der beiden Reflexe übereinstimmen und normiert die Intensitäten im Maximum wie in Abb. 25 auf gleiche Höhe, so stellt man zwei weitere Effekte fest: ~

- 1) Die Reflexe werden mit sinkender Temperatur breiter;
- 2) sie ändern ihr Symmetrieverhalten.

Insbesondere zum letzten Punkt wurden eingehende Untersuchungen durchgeführt, um auszuschließen, daß es sich um einen rein apparativen Effekt handelt (siehe Abschnitt 3.1.).

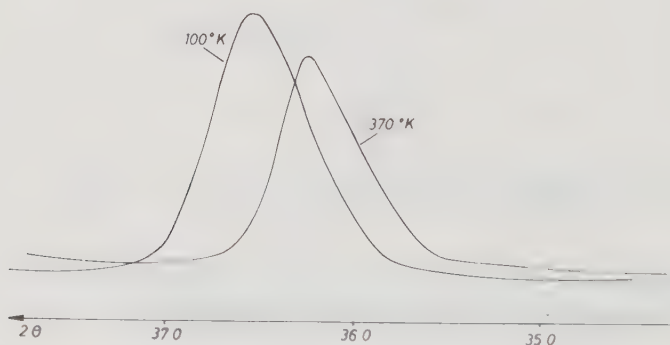


Abb. 24: Streudiagramm des (020)-Reflexes von Polyäthylen PE 3 bei verschiedenen Temperaturen.

Über den ersten Effekt wurde bereits von KILIAN (1962) und HÖHNE (1970) berichtet, über den zweiten bei einigen PE-Reflexen von HÖHNE (1970).

Es kann vermutet werden, daß der erste Effekt direkt von der Temperaturabhängigkeit der Gitterstörungen herrührt, wie dies auch von den beiden oben zitierten Autoren diskutiert wird. Die übrigen Einflüsse, die zur Linienbreite beitragen, scheiden als Ursache für die beobachtete starke Verbreiterung der Reflexe aus.

In Abweichung von der Interpretation von HÖHNE kann man vermuten, daß auch der zweite Effekt direkt von Gitterstörungen herrührt, so daß man zusammen mit der Linienlage, die insbesondere im Schmelzbereich wertvolle Informationen liefert, unter Umständen drei Parameter hat, die über die Temperaturabhängigkeit der Gitterstörungen Auskunft geben:

- 1) Linienlage
- 2) Linienbreite
- 3) Liniensymmetrie

Diese Parameter der Streudiagramme sollen im nächsten Abschnitt für die in Kap. 3.2. beschriebenen Präparate bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt werden.

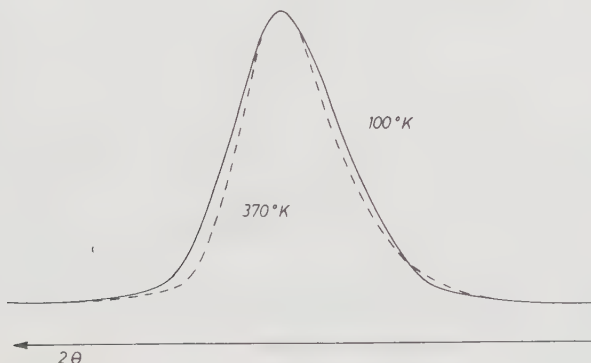


Abb. 25: Der (020)-Reflex von Polyäthylen PE 3 bei verschiedenen Temperaturen, normiert auf gleiche Basislinie und Reflexhöhe.

3.5. Darstellung der Meßergebnisse

3.5.1. Messungen bei Temperaturen von 100°K bis unterhalb des Schmelzbereiches

In den folgenden Abbildungen sind die Linienbreiten für die einzelnen Präparate in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Als Meßtemperaturen wurden zunächst 100°K, 295°K und 370°K gewählt. Die Linienbreiten der (211)- und (400)-Reflexe konnten mit dem Zwei-Kammer-System wegen der Überlappung mit Beryllium-Interferenzen nicht gemessen werden und stammen aus früheren Messungen. Wie bei der Diskussion der Meßergebnisse näher erläutert wird, war es für die beabsichtigte Auswertung nicht erforderlich, die Linienprofile zu korrigieren, da jeweils nur die gleichen Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur miteinander verglichen werden. Die mit einem Schreiber registrierten Streudiagramme werden von Hand ausgewertet: der Untergrund wird linear abgetrennt, als Linienbreite ist die Halbwertsbreite der Reflexe bezeichnet. Dieses Verfahren wurde bei jedem Reflex an mindestens zwei, unter gleichen Bedingungen kurz hintereinander aufgenommenen Streudiagrammen angewendet und der Mittelwert gebildet. Die Einzelmessungen der Linienbreiten wichen in der Regel weniger als 5%, maximal jedoch 10% voneinander ab.

In den Abb. 26, 27 und 28 sind die Linienbreiten der Polyäthylene PE 3, PE 4 und PE 6 dargestellt. Sämtliche Reflexe werden mit fallender Temperatur breiter. Am Beispiel des (020)-Reflexes von PE 3 ist gezeigt, daß die Verbreiterung nicht nur von einer Änderung der Reflexlage mit der Temperatur herrührt. Die Meßpunkte müßten in diesem Fall (bei Annahme einer Verbreiterung proportional zu s) auf der gestrichelten Linie liegen. In den folgenden Abbildungen ist die Korrektur, die sich aus der Änderung der Gitterparameter mit der Temperatur ergibt, berücksichtigt. Einige Werte für das niederkristalline PE 4, z.B. für den (200)-Reflex, sind nicht zuverlässig, da die temperaturabhängige Überlappung mit den Nachbarreflexen eine Verfälschung der Linienbreiten bedingt.

Von besonderem Interesse für die Interpretation der Meßergebnisse ist die relative Reflexverbreiterung bei den einzelnen Präparaten in Abhängigkeit von der Temperatur. Sie ist in Abb. 29, bezogen auf die Linienbreite bei der höchsten Meßtemperatur, für den (211)- und (020)-Reflex dargestellt. Man sieht, daß in diesen Fällen die relative Reflexverbreiterung in guter Näherung linear mit der Temperatur verläuft und mit steigendem Verzweigungsgrad zunimmt.

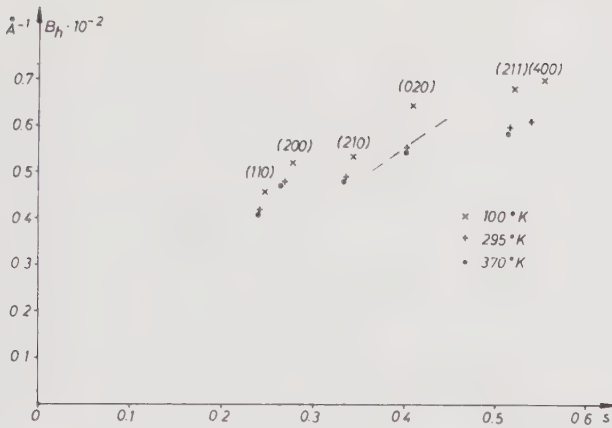


Abb. 26: Die Linienbreite verschiedener Reflexe von Polyäthylen PE 3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

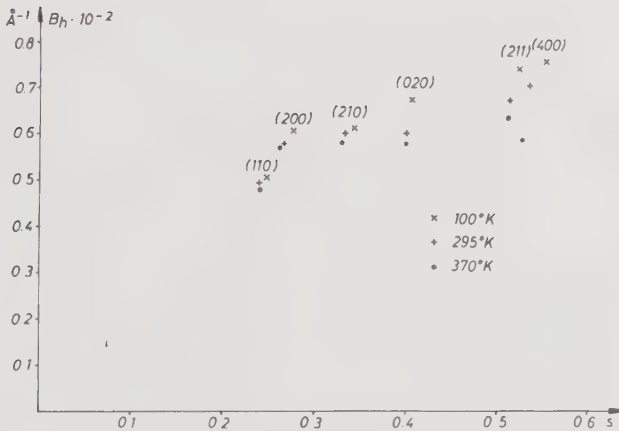


Abb. 27: Die Linienbreite verschiedener Reflexe von Polyäthylen PE 6 in Abhängigkeit von der Temperatur.

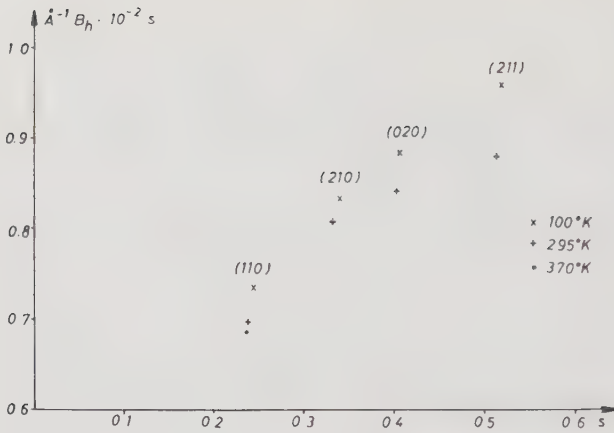


Abb. 28: Die Linienbreite verschiedener Reflexe von Polyäthylen PE 4 in Abhängigkeit von der Temperatur.

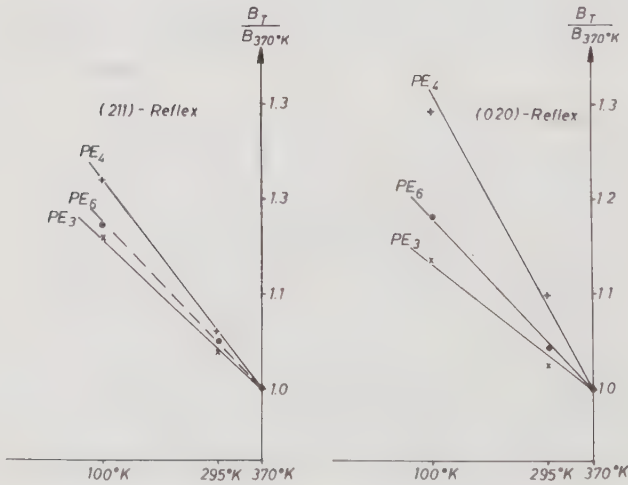


Abb. 29: Die relative Linienverbreiterung verschiedener Polyäthylene in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die nächsten Abbildungen zeigen Ausschnitte aus den Streudiagrammen der durch Oxidation hergestellten, pulverförmigen "Einkristall"-Aggregate (Abb.30), die anschließend gepreßt (Abb.31) und schließlich 2 h bei 110°C getempert wurden (Abb.32). Das Präparat zeichnet sich nach dem Pressen durch einen außergewöhnlich hohen Anteil an monoklinen Gitterzellen aus im Vergleich zu nichtoxidierten, mit dem gleichen Druck behandelten Polyäthylen-Proben. Der monokline Anteil verschwindet nach verhältnismäßig kurzer Temperzeit vollständig.

In Abb.33 ist die oben eingeführte relative Reflexverbreiterung für das Ausgangsmaterial PE 3, das oxidierte sowie das anschließend gepreßte und getemperte Präparat gezeichnet. Eine Auswertung der Profile der gepreßten, ungetemperten Probe ist nicht möglich, da sich die Linienlagen und damit die Überlappung der Reflexe der beiden Modifikationen unterschiedlich mit der Temperatur ändern. An der Abb. 33 fällt auf, daß die relative Linienverbreiterung bei dem oxidierten Pulver fast verschwindet, während sie nach dem Pressen enorm ansteigt.

Die Symmetrieänderung der Reflexe mit der Temperatur wird folgendermaßen erfaßt: Als Asymmetrieparameter S des Linienprofils wird das Verhältnis der Höhenabschnitte in dem Dreieck bezeichnet, das durch die Wendepunktstangenten der Reflexflanken sowie durch eine lineare Abtrennung des Reflexes vom Untergrund gebildet wird. Das Streckenverhältnis wird in der Weise gebildet, daß sich bei langsamerem Abfall des Profils zu kleineren Werten von 20 hin ein Wert für S ergibt, der größer als 1 ist. Die Bestimmung dieses Parameters ist mit erheblich grösseren Ungenauigkeiten verbunden als die Ermittlung der Linienbreite. Bei "freistehenden" Reflexen streuen die zur Mittelwertbildung herangezogenen Werte etwa um 10%. Eine mit der Temperatur veränderliche Überlappung mit Nachbarreflexen wirkt sich zudem stärker aus als bei der Bestimmung der Linienbreite. Die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Werte für die verschiedenen Polyäthylen-Proben müssen daher mit erheblichen Fehlerbreiten versehen werden. Der allgemeine Trend ist jedoch sicher richtig wiedergegeben. Ein einheitliches Verhalten ist bei den einzelnen Proben nicht festzustellen. Am reproduzierbarsten waren die Ergebnisse beim (110)-Reflex. Diese sind in der Abb.34 wiedergegeben. Auffallend ist das unterschiedliche Verhalten der verzweigten und der unverzweigten Proben.

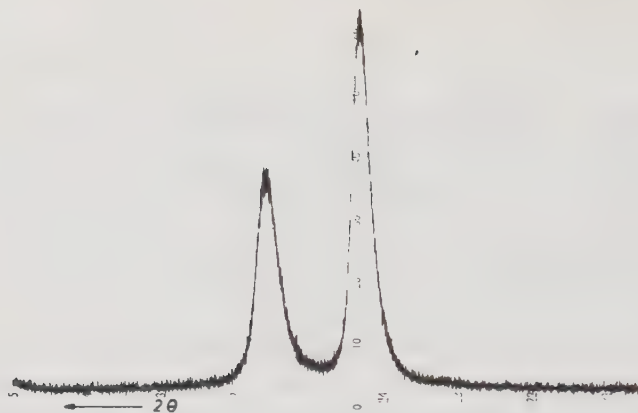


Abb.30: Ausschnitt aus dem Streudiagramm von Polyäthylen PE 3 nach oxidativem Abbau.

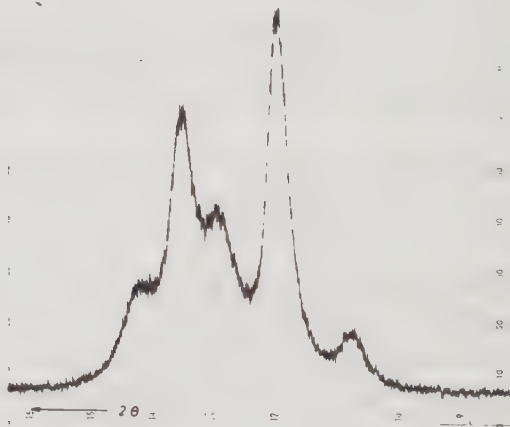


Abb.31:
Ausschnitt aus dem Streudia-
gramm von Polyäthylen PE 3
nach oxidativem Abbau und
Pressen.

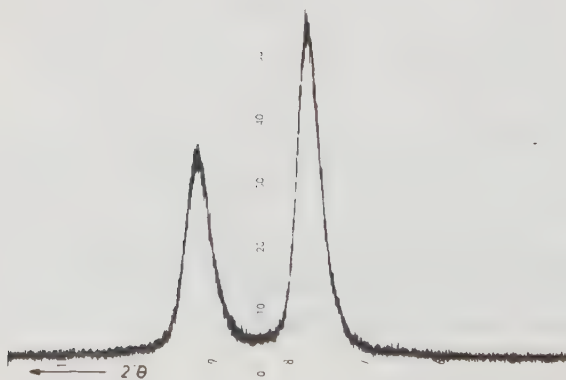


Abb.32: Ausschnitt aus dem Streudiagramm von Polyäthylen PE 3 nach oxidativem Abbau, Pressen und anschließendem Tempern.

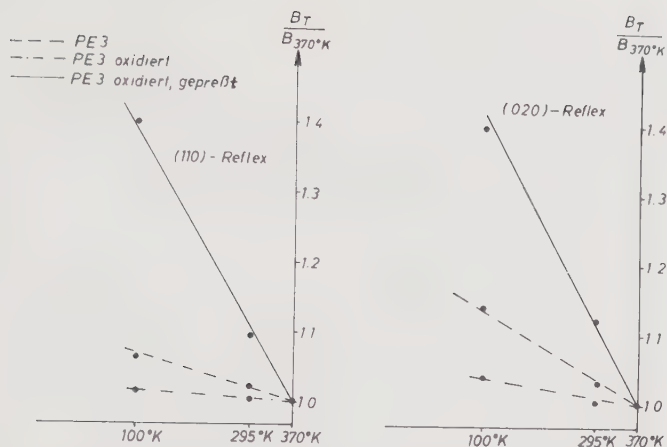


Abb.33: Relative Linienverbreiterung unterschiedlich vorbehandelter Polyäthylen-Präparate in Abhängigkeit von der Temperatur.

PE 3			
hkl	100°K	295°K	370°K
(110)	1.69	2.02	2.11
(200)	1.57	1.99	2.09
(210)	1.80	2.13	1.89
(020)	1.35	1.68	2.03
(211)	1.33	1.77	1.83
(400)	1.27	1.48	—

Tabelle 5: Der Asymmetrieparameter S verschiedener Polyäthylene in Abhängigkeit von der Temperatur.

PE 4			
hkl	100°K	295°K	370°K
(110)	1.34	1.26	0.88
(200)	0.95	0.99	1.19
(210)	0.98	0.96	1.01
(020)	0.99	1.37	1.39
(211)	0.88	0.82	1.01

PE 6			
hkl	100°K	295°K	370°K
(110)	1.61	1.45	1.29
(200)	1.29	1.39	1.28
(210)	1.28	1.38	1.42
(020)	1.25	1.41	1.12
(211)	1.11	1.04	1.27

PE 3 oxidiert, gepreßt			
hkl	100°K	295°K	370°K
(110)	1.28	1.53	1.62
(020)	1.23	1.40	1.51

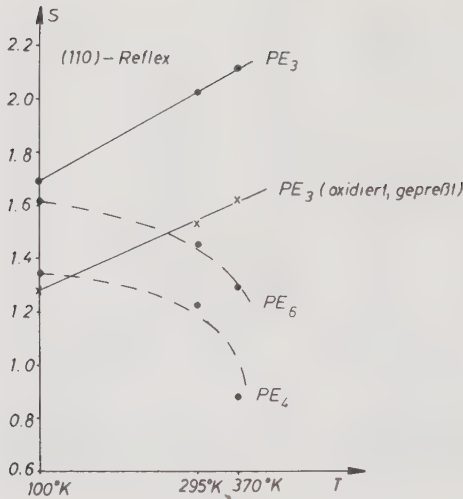


Abb. 34: Der Asymmetrieparameter S des (110)-Reflexes von verschiedenen Polyäthylenen in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abb. 35 sind Linienlage und Linienbreite des (110)-Reflexes einer lösungskristallisierten, gepreßten und ungetemperten Polyäthylen-Probe Marlex 6015 gezeigt. Die Pfeilrichtung gibt die Temperaturführung bei der Messung an. Nach der Messung bei 100°C wurde die Probe ungefähr 15 h bei dieser Temperatur getempert. Wie man sieht, findet eine Parallelverschiebung der Meßwerte zu größeren Streuwinkeln bzw. kleineren Linienbreiten statt.

Die Linienlage wurde bei den Temperaturen unterhalb des Schmelzbereiches nicht ausgewertet. Sie ist jedoch mit eingetragen in die Abb. 36, die zum Abschluß dieses Abschnittes zusammenfassend einen typischen Verlauf der drei Parameter in dem untersuchten Temperaturintervall zeigt.

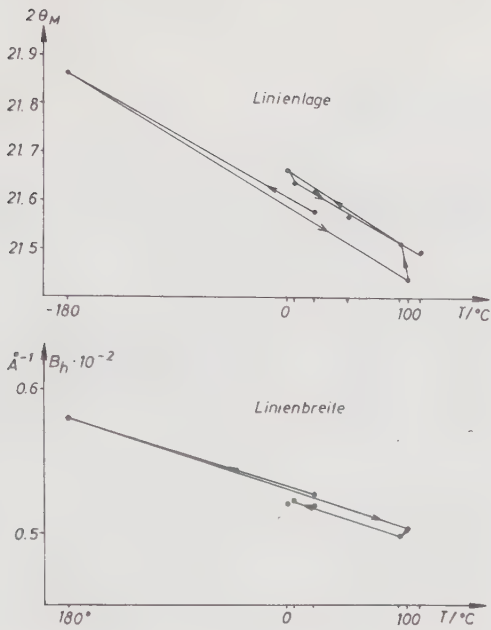


Abb. 35: Linienlage und Linienbreite des (110)-Reflexes von lösungskristallisiertem, gepreßtem und ungetempertem Polyäthylen Marlex 6015 in Abhängigkeit von der Temperatur.

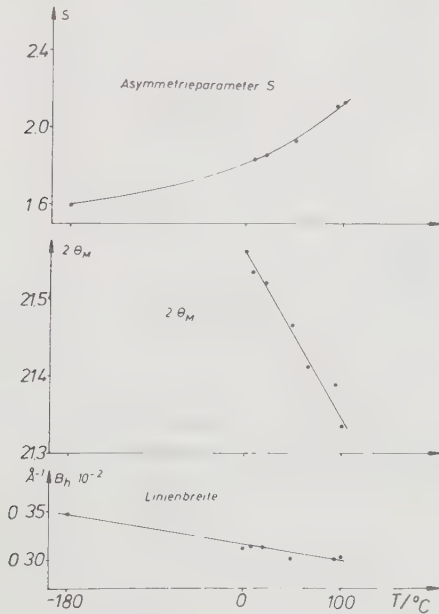


Abb. 36: Asymmetrieparameter S, Linienlage und Linienbreite des (110)-Reflexes von Polyäthyl PE 3 in Abhängigkeit von der Temperatur.

3.5.2. Messungen im Schmelzbereich

Das oxidierte und gepreßte Polyäthylen-Präparat PF 3 wurde auch im Schmelzbereich gemessen. Beim partiellen Schmelzen spielt die thermische Ausdehnung des Präparates eine große Rolle. Durch die Begrenzungsleisten am Präparatsträger und die Wahl einer sehr schwachen Gegendruckfeder ist gewährleistet, daß sich die Lage der Präparatoberfläche nicht verändert. Ein Ausschnitt aus den Streudiagrammen beim partiellen Schmelzen ist in Abb.37 zu sehen. Auffallend ist, daß die Reflexe sozusagen von kleineren Werten von 2θ her schmelzen, während die Reflexflanke bei größeren Streuwinkeln stehenbleibt. Insgesamt ergibt dies im Gegensatz zu der Aufweitung der Gitterzelle mit steigender Temperatur eine Verschiebung des Reflexmaximum bzw. des Schwerpunktes zu größeren Streuwinkeln, d.h. kleineren Gitterkonstanten hin. Die Linienlage sowie die Linienbreiten und der Asymmetrieparameter S für den (110) - und (200) - Reflex sind in den Abb. 38 und 39 gezeigt. Man sieht, daß die Linienbreite im Schmelzbereich stark abnimmt, während S verstärkt zunimmt.

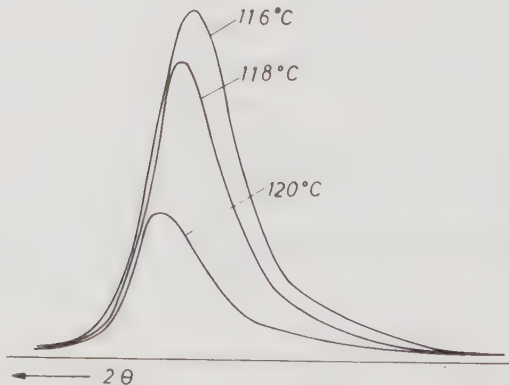


Abb. 37: Der (110) -Reflex von oxidiertem und gepreßtem Polyäthylen PF 3 beim partiellen Schmelzen.

Abb.38: Asymmetrieparameter S ,
Linienlage und Linienbreite für den
(110)-Reflex von oxidiertem und
gepreßtem PE 3 in Abhängigkeit von
der Temperatur.

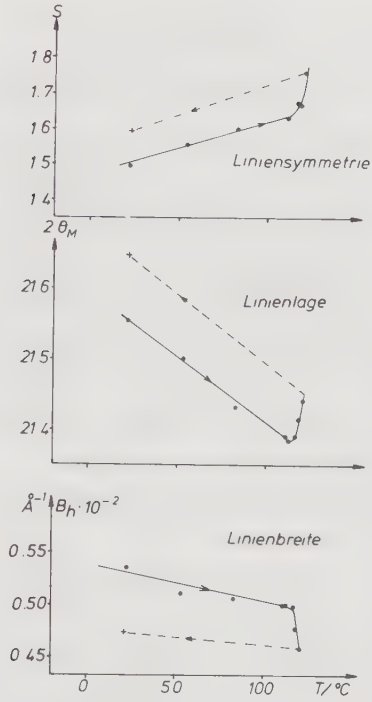
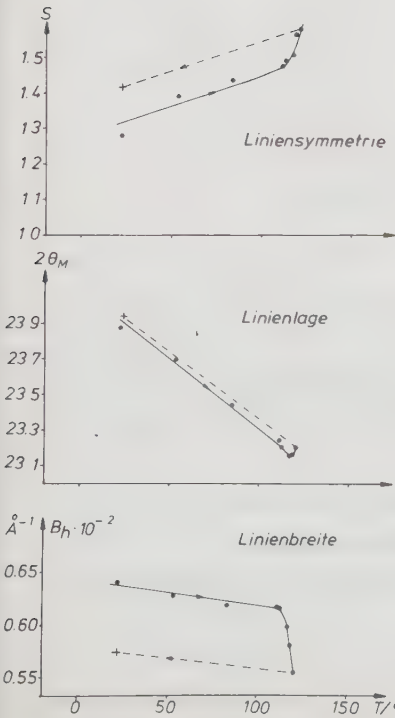


Abb.39: Asymmetrieparameter S ,
Linienlage und Linienbreite für den
(200)-Reflex von oxidiertem und ge-
preßtem PE 3 in Abhängigkeit von
der Temperatur.

4. Diskussion der Meßergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse der Messungen sind:

- 1) Sämtliche Weitwinkelinterferenzen aller untersuchten Polyäthylen-Präparate werden in dem betrachteten Temperaturintervall zwischen 100°K und dem Schmelzbereich mit fallender Temperatur breiter (siehe z.B. Abb.29).
- 2) Durch spezielle Vorbehandlung (z.B. Oxidation) läßt sich das Ausmaß dieser Verbreiterung stark beeinflussen (Abb.33).
- 3) Die Reflexe ändern mit der Temperatur ihr Symmetrieverhalten (Abb.34).
- 4) Beim Tempern von gepreßtem Polyäthylen-Material tritt eine Änderung der Gitterparameter in Verbindung mit einer Verkleinerung der Linienbreite auf (Abb.35).
- 5) Dasselbe Verhalten wie unter 4) ist beim partiellen Schmelzen festzustellen (Abb.38).

Die unter 1) aufgeführte Änderung der Linienbreite mit der Temperatur ist bereits von KILIAN (1962) und HÖHNE (1970) beobachtet und im Rahmen des Parakristall-Modells interpretiert worden. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, daß dieser Effekt in Verbindung mit den übrigen Meßergebnissen auf das Vorhandensein eines anderen Gitterstörungstyps hinweist, nämlich auf Gitterzerrungen infolge innerer Spannungen, im einfachsten Fall auf homogene Gitterdeformationen.

4.1. Voraussetzungen bei der Interpretation der Messungen

Zunächst soll die bei der Interpretation gemachte Voraussetzung genauer diskutiert werden, daß die Änderung der charakteristischen Parameter Lage, Breite und Symmetrie der einzelnen gemessenen Reflexe mit der Temperatur im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der Gitterstörungen bedingt ist und die Änderung der übrigen Einflüsse auf das Linienprofil mit der Temperatur entweder vernachlässigbar oder genau berechenbar ist.

Für die Streugeometrie trifft dies sicher zu. Die einzige Temperaturabhängigkeit der Streugeometrie der benutzten Meßanordnung wurde in Kapitel 3.1. besprochen. Sie wirkt sich lediglich auf die Linienlage aus und kann genau korrigiert werden.

Die Hauptschwierigkeit bei allen Auswerteverfahren ist die Abtrennung des Gittergrößeneffektes. Sein Beitrag zum Linienprofil kann jedoch bei unseren Messungen ebenfalls in einem weiten Temperaturbereich als nahezu konstant betrachtet werden. So ist zwischen 100°K und 300°K eine wesentliche Änderung der Kristallitgröße nicht zu erwarten. Bei höheren Temperaturen dagegen ist selbstverständlich der Einfluß des Temper- und Schmelzverhaltens der einzelnen Proben auf die Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Vorbehandlung zu beachten. Diese Einschränkung gilt nur für die Linienbreite. Die beobachtete Änderung von Lage und Symmetrie kann nicht vom Kristallitgrößeneffekt herrühren. Ebenso können Gitterschwingungen nicht die Ursache der gemessenen Änderungen der Linienprofile sein. Die unterschiedlichen Dimensionen der Einheitszelle in Abhängigkeit von der Temperatur verändern Linienlage und Linienbreite in bekannter Weise, auf die Symmetrie der einzelnen Profile haben sie keinen Einfluß. Der zuletzt genannte Effekt bewirkt jedoch, daß sich benachbarte Reflexe bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlicher Weise überlappen und, da eine korrekte Abtrennung nicht durchführbar ist, eine Verfälschung der Meßergebnisse eintritt. Prinzipiell gilt dies für jeden der gemessenen Reflexe, jedoch läßt sich, abgesehen von einigen Linien der niederkristallinen Proben, in den meisten Fällen sagen, daß die Meßergebnisse in guter Näherung unbeeinflußt bleiben.

Insgesamt kann man also mit den oben erläuterten Einschränkungen voraussetzen, daß die zu Anfang dieses Kapitels zusammengestellten Meßergebnisse, abgesehen von einigen genau berechenbaren sonstigen Einflüssen, im wesentlichen auf einer temperaturabhängigen Änderung der Gitterstörungen beruhen.

Wenn diese Annahme richtig ist, braucht man die Linienprofile nicht zu "entschmieren", um Informationen über die Änderungen der Gitterstörungen mit der Temperatur zu erhalten. Der Informationsgehalt ist dann ebenso in der Änderung der einzelnen, nicht korrigierten Profile mit der Temperatur enthalten. Eine Bestimmung von Absolutwerten für Gitterstörung und Gittergröße muß zwar unterbleiben, ist aber ohnehin auch bei korrigierten Profilen nur möglich, wenn in die Auswertung von vorneherein ein bestimmtes Modell über die Art der Gitterstörung gesteckt wird. Gerade dies soll aber in der vorliegenden Arbeit vermieden werden. Eine Einschränkung bei der Interpretation infolge der fehlenden Entschmierung der Profile ergibt sich allenfalls durch die Schwierigkeit eines Vergleichs von Reflexen bei erheblich unterschiedlichen Streuwinkeln, z.B. von Reflexen höherer Ordnung.

4.2. Nachweis von homogenen Gitterdeformationen an Hand der Messungen

Die Vorstellung von homogenen Gitterdeformationen infolge temperaturabhängiger innerer Spannungen beruht auf der Anisotropie der thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Polymeren, die bei Polyäthylen besonders ausgeprägt ist. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten für den orthorhombischen Polyäthylenkristall betragen nach DAVIS, EBY und COLSON (1970):

$$\alpha_a = 2,3 ; \alpha_b = 0,7 ; \alpha_c = -0,13 [10^{-4} / ^\circ\text{C}]$$

a, b, c sind die Gittervektoren der Einheitszelle, wobei c in Kettenrichtung zeigt und a die größere der beiden dazu senkrechten Zellkanten ist. Der amorphe Ausdehnungskoeffizient ist nach STEHLING und MANDELKERN (1970) $3,4 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$. Man kann sich vorstellen, daß bei Temperaturänderungen Akkommodationsschwierigkeiten in der aus kristallinen und amorphen Bereichen bestehenden Überstruktur entstehen müssen, die thermoelastische Mikrospannungen erzeugen. Der Schlußfolgerung, daß dadurch wie bei Metallen homogene Gitterdeformationen hervorgerufen werden, steht eigentlich nur die Vorstellung im Wege, daß organisches Material wie Polyäthylen diese anisotrope Wärmeausdehnung auch ohne Deformation der Gitterzellen akkommodieren kann. Im folgenden sollen die Argumente zusammengestellt werden, die aus den oben angeführten Messungen, aber auch aus anderen Arbeiten den Schluß zulassen, daß die Temperaturabhängigkeit der Weitwinkelinterferenzen der untersuchten Polyäthylen-Präparate im wesentlichen auf homogene Gitterdeformationen zurückzuführen ist.

4.2.1. Variation der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Präparate

a) Ein Ergebnis der Untersuchungen von DAVIS, EBY und COLSON (1968, 1970) ist, daß die Dimensionen der Einheitszelle von Polyäthylen bei Zimmertemperatur je nach Kristallisationsbedingung bis zu 1% variieren. Ein Beispiel aus ihrer Arbeit sei im folgenden dargestellt.

Zwei aus einem linearen Polyäthylen-Präparat schmelzkristallisierte Proben werden unterschiedlich abgekühlt. Die eine wird langsam auf Zimmertemperatur gebracht, die andere auf -72°C abgeschreckt. Die Gitterparameter unterscheiden sich bei Zimmertemperatur wie folgt:

Bei der abgeschreckten Probe ist a um 3%, b um 2,4% größer, c im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Durch Tempern läßt sich der Wert von a bei Zimmertemperatur verkleinern, und zwar linear mit der Tempertemperatur zwischen 60°C und 120°C bis auf den Wert der langsam abgekühlten Probe.

Die Autoren erwähnen zwar in anderem Zusammenhang den Einfluß von Spannungen auf die Einheitszellendimensionen, geben aber als Ursache für die unterschiedlichen Gitterparameter in dem besprochenen Beispiel die jeweils verschiedenen Langperioden an. Die folgende Erklärung scheint jedoch plausibler:

Beim Abschrecken hat das Material nicht genügend Zeit, Spannungen abzubauen und bildet daher Kristallite mit im Mittel etwas größerer, "verspannter" Einheitszelle, was durch Tempern in mit der Tempertemperatur steigendem Maße rückgängig gemacht werden kann. Die unterschiedlichen Langperioden sind zwar auch eine Folge der Temperaturführung bei der Kristallisation und der Temperung, inwiefern sie allerdings Ursache für unterschiedliche Gitterparameter sind, ist nicht ohne weiteres zu verstehen. Das geschilderte Experiment zeigt aber auf jeden Fall, daß es stabile Gitterdeformationen gibt.

b) Bei gepreßtem Polyäthylen ändern sich durch Tempern irreversibel die Gitterparameter. Gleichzeitig verringert sich die Linienbreite (Abb. 35).

Ein aus Lösung kristallisiertes, pulverförmiges Marlex-Präparat wurde wie oben beschrieben gepreßt und ungetempert gemessen. Die zunächst anscheinend ungewöhnlich stark streuenden Meßwerte für die Linienlage zeigen ein interessantes Verhalten, wenn die genaue Temperaturführung berücksichtigt wird. Diese ist in der Abb. 35 durch Pfeile gekennzeichnet. Die Probe wurde nach der Messung bei 100°C ungefähr 15 h bei dieser Temperatur getempert, ehe die anderen Messungen erfolgten. Wie der Zeichnung entnommen werden kann, verringerte sich dadurch der Netzebenenabstand der (110)-Ebenen um etwa 2,7%. Bei den (020)-Ebenen betrug die Änderung etwa 1,2%. Dieses Ergebnis ist ein Beweis dafür, daß stabile Gitterdeformationen als Gitterfehler existieren. Sie wurden in diesem Falle durch starken mechanischen Druck bewirkt. Dabei spielt sicher eine Rolle, daß durch das Pressen lokale Überhitzungen zu einem Schmelzen und Rekristallisieren unter Druck zumindest in Teilen der Probe geführt haben. Der bei dieser Probe angewendete Druck reichte übrigens nicht aus, um im Streudiagramm einen Anteil an monoklinen Gitterzellen erkennen zu können.

Es ist sicher vernünftig anzunehmen, daß nicht an allen Kristalliten in allen Richtungen die gleichen Spannungen angreifen, und deshalb in jeder kristallographischen Richtung eine Netzebenenabstandsverteilung vorliegt, die eine Spannungsverbreiterung der Reflexe bewirkt. Wenn sich die betrachteten Netzebenen durch das Tempern ihrem "normalen" Abstand annähern, die Spannungen also nachlassen, sollte auch die erwähnte Abstandsverteilung schmäler werden.

Diese Annahme stimmt damit überein, daß die Linienbreite merklich abnimmt. Wir wollen einmal annehmen, daß die Änderung der Linienbreite allein auf die Verteilung der (110)-Netzebenenabstände zurückzuführen ist und ein unten diskutiertes, allerdings problematisches Verfahren anwenden, das aber zumindest eine Vorstellung von der Größenordnung der Effekte gibt. Demnach würde der beobachteten Änderung der Linienbreite eine Verringerung der mittleren Netzebenenabstandsschwankung $\langle \frac{\Delta d}{d} \rangle$ durch das Tempern von ungefähr 0,3% entsprechen. Man kann grundsätzlich einwenden, daß die Änderung der Linienbreite ihre Ursache darin hat, daß die Kristallite beim Tempern wachsen und dies auch für die in diesem Beispiel in Frage kommende laterale Ausdehnung zutreffen kann. Welcher der beiden Effekte oder ob beide eine Rolle spielen, kann an diesem einen Fall nicht entschieden werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die unter den Punkten a) und b) besprochenen Beispiele zweifelsfrei das Vorhandensein von stabilen homogenen Gitterdeformationen beweisen, die durch die Temperaturführung bei der Kristallisation oder durch starken mechanischen Druck erzeugt werden können. Daß durch Messung der Linienlage nur ein mittlerer Abstand der gedehnten Netzebenen bestimmt wird und in Wirklichkeit, durch die unterschiedliche Größe der an den einzelnen Kristalliten angreifenden Spannungen bedingt, eine Abstandsverteilung $f(\frac{\Delta d}{d})$ existiert, ist bei Metallen gesichert und darf auch bei Polymeren als selbstverständlich angenommen werden. Diese Netzebenenabstandsverteilung $f(\frac{\Delta d}{d})$ der einzelnen Kristallite, von denen jeder für sich genommen konstante Gitterparameter hat, bewirkt die Spannungsverbreiterung der Reflexe. Es kann vorausgesetzt werden, daß die Verteilungen für kleine Spannungen schmal sind und mit wachsender Größe der Spannungen breiter werden. Ein experimenteller Hinweis für diesen Sachverhalt ergab sich bei der Interpretation der Verkleinerung der Linienbreite im Beispiel b). Derselbe Sachverhalt ist auch der Grund für die Meßergebnisse, die im folgenden besprochen werden.

4.2.2. Unterschiedliches Verhalten von unbehandeltem und oxidativ abgebautem Polyäthylen

Eine Erklärung der reversiblen Änderung der Linienbreite mit der Temperatur durch homogene Gitterdeformationen wird durch das unterschiedliche Verhalten von nichtoxidierten, oxidierten sowie oxidierten und anschließend gepreßten Polyäthylen-Proben gegeben.

Nachdem in den Beispielen a) und b) unter 4.2.1. nachgewiesen wurde, daß homogene Gitterdeformationen existieren und unterhalb der Temperatur, bei der sie entstehen, stabil sind, ist die Annahme naheliegend, daß die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten bedingten inneren Spannungen ebenfalls zu Gitterdeformationen führen. Aus dieser Hypothese folgt, daß sich ein knapp unterhalb des Schmelzbeginns getempertes Material bei dieser Temperatur im relativ spannungsfreiesten Zustand befinden sollte und sich mit sinkender Temperatur zunehmend stärkere Spannungen und damit auch immer breitere Netzebenenabstandsverteilungen ausbilden. Dieser Vorgang sollte bei wieder steigender Temperatur reversibel sein im Unterschied zu den irreversiblen Netzebenenabstandsänderungen in den Beispielen a) und b) bei erstmaligem Tempern. Dieses Verhalten der Proben mit der Temperatur läßt sich somit nicht durch eine Untersuchung der Linienlage überprüfen. In wieweit die Messung der letzteren an den üblichen Polyäthylen-Präparaten durch den eben beschriebenen Effekt im Vergleich zu einem hypothetischen spannungsfreien Polyäthylen-Einkristall möglicherweise "verfälscht" wird, soll hier nicht näher untersucht werden. Mit der gemachten Annahme läßt sich jedenfalls die gemessene Änderung der Linienbreite mit der Temperatur erklären. Zur Absicherung dieser Hypothese wurde die bereits untersuchte Probe PE 3 wie in Kap. 3.2. beschrieben präpariert. Durch die Oxidationsbehandlung werden bevorzugt die amorphen Bereiche sowie die Deckflächen der Kristallite angegriffen. Viskosimetrisch ergibt sich nach der Behandlung ein Mittelwert des Molekulargewichtes von ca. 3000. Als Ergebnis liegt also ein Kristallagglomerat vor, bei dem die einzelnen Kristallite im wesentlichen nicht untereinander durch Tie-Moleküle verbunden sind und vermutlich auch die Überstruktur zerstört ist. Bei einer Temperaturänderung können demzufolge Spannungen gar nicht auftreten. Die Abb.33 zeigt, daß die Änderung der Linienbreite mit der Temperatur im Vergleich zu dem unbehandelten Material in der Tat fast vollständig verschwindet.

Daraus kann man schließen, daß die temperaturabhängige Verbreiterung der Linienprofile tatsächlich auf homogene Gitterdeformationen zurückzuführen ist. Wären nämlich z.B. parakristalline Gitterstörungen die Ursache, so könnte man nicht ohne weiteres verstehen, warum die Störungen durch den oxidativen Abbau verschwinden sollten. Beim anschließenden Pressen werden die Kristallite zum großen Teil zerstört, der Kristallanteil sinkt merklich ab und es entstehen in außergewöhnlich großem Maße monokline Gitterzellen. Diese verschwinden zwar schon nach kurzer Temperaturzeit wieder vollständig, doch hat die Probe nach dem Tempern einen niedrigeren Kristallanteil als vor dem Pressen. Die Reflexe sind zudem deutlich verbreitert. Daraus kann man schließen, daß zwischen den verkleinerten Kristalliten nunmehr amorphe Bereiche bestehen, so daß sich wiederum Spannungen ausbilden können. Daß die dadurch bedingte Linienverbreiterung mit fallender Temperatur wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei dem unbehandelten Material, die Gitterzelle auf Spannungen also mit wesentlich größeren Deformationen reagiert, entspricht der Beobachtung, daß beim Pressen ein hoher Anteil an monoklinen Gitterzellen gebildet wird, der bei unbehandelten Polyäthylen-Proben bei gleichen Drücken nicht angenähert erreicht wird.

4.2.3. Das Verhalten beim partiellen Schmelzen

In den Abb.38 und 39 sind Messungen an einer oxidierten, gepreßten und anschließend knapp unterhalb des Schmelzbereiches getemperten Probe von Zimmertemperatur bis zum partiellen Schmelzen zu sehen. Wie im letzten Abschnitt besprochen, zeigt das Material eine starke, temperaturabhängige, reversible Linienverbreiterung unterhalb der Tempertemperatur. Bei höheren Temperaturen folgt, durch die besondere Vorbehandlung bedingt, die in Abschnitt 4.2.1. behandelte irreversible Änderung der Gitterparameter. Die Effekte sind in Folge der leichten Deformierbarkeit der Einheitszelle des gewählten Präparates noch deutlicher zu erkennen als bei der Marlex-Probe. Sie zeigen sich unmittelbar in den Streudiagrammen in Abb.37, da bei diesen Temperaturen bereits das partielle Schmelzen einsetzt. Die Reflexlage verschiebt sich zu größeren Winkeln, während die Linienbreite stark abnimmt. Dieses Ergebnis kann wie folgt interpretiert werden:

Die besondere Vorbehandlung des Materials führt zu starken Gitterdeformationen, die auch bei der gewählten Tempertemperatur noch nicht vollständig rückgängig gemacht sind. Bei weiterem Temperaturanstieg befindet sich die Probe bereits im Schmelzbereich. Es schmelzen zuerst diejenigen Kristallite, die am meisten gestört sind, also die größten Netzebenenabstände aufweisen. Dieses Verhalten ist an den Streudiagrammen in der Abb. 37 unmittelbar abzulesen. Es bewirkt eine Verschiebung der Linienlage zu größeren Streuwinkeln. Die gleichzeitige Verkleinerung der Linienbreite muß folglich jedenfalls zum größten Teil mit einer Abnahme der Spannungsverbreiterung erklärt werden. Ob die am meisten gedehnten und daher imperfektesten Kristallite auch die in ihrer lateralen Ausdehnung kleinsten sind, kann durch die Messungen nicht ausgeschlossen werden. Zumindest ist aber die sichere Aussage möglich, daß sich der Schmelzbereich in diesem Fall durch den unterschiedlichen Grad der Gitterperfektion erklären läßt. Diese Vorstellungen werden ergänzt durch das Verhalten der Probe nach dem langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur. Die Linienlage des (110)-Reflexes liegt infolge der nunmehr normalen Kristallisationsbedingungen wesentlich höher, die Linienbreite ist sehr viel schmäler. Letzteres ist allerdings sicher auch zu einem großen Teil auf die bei diesen Kristallisationsbedingungen erhöhte Kristallitgröße zurückzuführen. Daß es sich bei diesen Ergebnissen nicht um einen apparativen Effekt handelt, wird dadurch belegt, daß beim (200)-Reflex die Differenz der Linienlagen für die beiden Zimmertemperaturwerte ganz anders ausfällt.

4.2.4. Das Symmetrieverhalten der Reflexe

Der Asymmetrieparameter S ist in der angegebenen Weise wie die übrigen Parameter an den unkorrigierten Profilen bestimmt worden. Dies führt zunächst zu der prinzipiellen Schwierigkeit, daß man zwar mit Sicherheit feststellen kann, daß sich das Symmetrieverhalten der Reflexe mit der Temperatur ändert, nicht aber von vorneherein weiß, ob von kleineren zu größeren Werten von S oder umgekehrt. Eine Entzerrung unterblieb, da die meisten Reflexe nicht mit Schrittschaltwerk, sondern mit Schreiber registriert wurden. Um entscheiden zu können, ob sich das Symmetrieverhalten durch die an sich erforderliche Korrektur der Profile vielleicht umkehrt, wurde für mehrere Reflexe, bei denen diese Umkehr am ehesten möglich erschien, die Korrektur nach KEATING und WARREN durchgeführt.

Obwohl diese Korrektur, wie in Kap. 3.3. gezeigt, "überentschmiert", konnte eine Umkehrung des Symmetrieverhaltens nicht festgestellt werden. Dies kann man grundsätzlich auch von der Apparatekorrektur nicht erwarten, deren Beitrag zur Symmetrieänderung im wesentlichen in der $K_{\alpha_1 \alpha_2}$ -Korrektur liegt.

Das Ergebnis dieser Überlegungen ist also, daß die angegebenen Werte für den Asymmetrieparameter S zwar durch apparative Effekte beeinflusst sind, der Trend der Symmetrieänderungen mit der Temperatur aber sicher richtig wiedergegeben wird.

Die Änderung des Symmetrieverhaltens mit der Temperatur wurde bei einigen Polyäthylen-Reflexen bereits von HÖHNE beobachtet und durch die Annahme gedeutet, daß diese Reflexe eine Überlagerung zweier Reflexe darstellen, die durch unterschiedliche Gitterparameter der monoklinen und der orthorhombischen Modifikation zustande kommen. Mit fallender Temperatur sollen sich zunehmend Mikrodomänen der monoklinen Phase ausbilden. Aus unseren Messungen ergibt sich, daß die Profile sämtlicher Interferenzen ihr Symmetrieverhalten ändern, auch solche, bei denen ein Beitrag der monoklinen Phase grundsätzlich nicht zu erwarten ist. Zudem ist die Tendenz der Änderung teilweise anders als bei HÖHNE. Eine zwanglose Erklärung der beobachteten Symmetrieänderung mit der Temperatur ist eigentlich nur durch das Vorhandensein homogener Gitterdeformationen mit Spannungs- und Deformationsverteilungen unterschiedlicher temperaturabhängiger Symmetrie möglich, nicht jedoch z.B. durch parakristalline Gitterstörungen.

Im allgemeinen ergeben die Messungen bei steigender Temperatur eine Vergrößerung des Wertes von S . Zumindest für die Messungen im Schmelzbereich ist dieses Verhalten unmittelbar einleuchtend. Der starke Anstieg von S beim partiellen Schmelzen mit steigender Temperatur bedeutet nach der Definition von S , daß die Dreiecke, die näherungsweise die Reflexe repräsentieren, sich wie folgt mit der Temperatur ändern: bei gleicher Basislinie wandert die Spitze des Dreieckes zu kleineren Streuwinkeln hin. Dies ist jedoch lediglich eine andere Beschreibungsweise des an der Abb. 38 abzulesenden Verlaufs der Linienlage mit der Temperatur. Größere Werte von S bedeuten also in diesem Falle nicht, wie man vielleicht zunächst vermuten könnte, das Auftreten von größeren Dehnungen, sondern im Gegenteil eine zunehmende Konzentration der Gitterparameter bei ihren Normalwerten.

Eine Übertragung dieses Sachverhaltes auf den übrigen Temperaturbereich ist in der Abb.40 dargestellt. In ihr ist schematisch zusammengefaßt, wie die Temperaturabhängigkeit der drei diskutierten Parameter des Linienprofils mit dem Modell der homogenen Gitterdeformationen interpretiert werden kann. Von links nach rechts sind unnormierte Netzebenenabstandsverteilungen aufgetragen, wie sie sich mit wachsender Stärke einer angreifenden Zugspannung F bei sinkender Temperatur möglicherweise ergeben. Bei geringen Spannungen befinden sich die meisten Abstände noch in der Nähe von d_0 , dem Wert des Netzebenenabstandes im spannungsfreien Zustand, während ganz rechts nur noch wenige Abstände bei d_0 liegen.

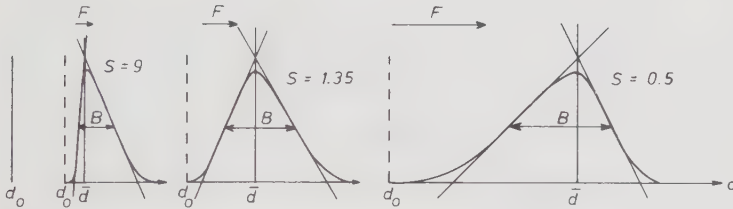


Abb.40: Netzebenenabstandsverteilungen bei unterschiedlichen Zugspannungen F .

Für Linienlage und Linienbreite folgt das bereits oben erläuterte Verhalten. Für den Asymmetrieparameter S ergibt sich wie bei den Messungen ein Abfall mit sinkender Temperatur. Dieses Verhalten der Symmetrieänderung mit der Temperatur wird bei den meisten Reflexen beobachtet. Jedoch zeigen einige Präparate genau das umgekehrte Symmetrieverhalten. Entsprechende Verteilungskurven der Netzebenenabstände lassen sich ebenfalls angeben. Ob dieses unterschiedliche Verhalten charakteristisch für verzweigte Präparate ist, wie man anhand der Abb.34 vermuten könnte, oder sich rein zufällig ergibt, ließ sich nicht entscheiden.

An dieser Stelle soll eine Abschätzung der bei den verschiedenen besprochenen Effekten auftretenden Änderung der mittleren Netzebenenabstandsschwankungen mit der Temperatur angegeben werden. Nach der in Abschnitt 4.1. gemachten Voraussetzung, kann zwar die Änderung der Linienprofile mit der Temperatur allein den Gitterstörungen zugeordnet werden.

Eine Bestimmung der temperaturbedingten Gitterdeformationen ist aber dennoch nicht ohne weiteres möglich, da es sich bei dem gemessenen Profil um eine Faltung der allein durch Gittergrößen- bzw. Gitterfehlereffekt bedingten Intensitätsprofile I_L und I_D handelt und, wie in Kap. 2.2.1. gezeigt, z.B. die "Addition" der Linienbreiten je nach Profiltyp ganz unterschiedlich bzw. im Normalfall analytisch gar nicht durchführbar ist. Um dennoch wenigstens die Größenordnung der Gitterdehnungen abzuschätzen, soll die Änderung der Linienbreite mit der Temperatur im Verhältnis zur Linienlage als mittlere relative Änderung der Netzebenenabstandsschwankung bezeichnet werden. Es wird damit unterstellt, daß die Summe der integralen Breiten von I_D und der Faltung der übrigen Intensitätsprofile die integrale Breite des gemessenen Profils ergibt, d.h. daß es sich um LORENTZ-Kurven handelt. Das ist jedoch mit Sicherheit nicht der Fall. Ferner wird der Fehler gemacht, daß anstelle der integralen Breiten die Halbwertsbreiten der Reflexe benützt werden. Trotz all dieser Einschränkungen kann man erwarten, daß diese Abschätzung wenigstens die Größenordnung der temperaturabhängigen Gitterdeformationen richtig wiedergibt. Im folgenden sind einige Werte für die Änderung der so definierten mittleren Netzebenenabstandsschwankungen zwischen 100°K und 295°K angegeben:

PE 3	(110)-Reflex	0,6%
PE 4	(110)-Reflex	1,2%
PE 3 (oxidiert, gepreßt)	(110)-Reflex	7 %

4.3. Vergleich mit anderen Arbeiten

In diesem Abschnitt sollen noch kurz die Ergebnisse dieser Arbeit mit Untersuchungen anderer Autoren verglichen werden. Auf die temperaturabhängigen Messungen an Polyäthylen-Präparaten von KILIAN und HÖHNE ist bereits oben eingegangen worden. Die Mehrzahl der röntgenographischen Arbeiten, die sich mit der Bestimmung von Kristallitgröße und Gitterfehlern bei Polymeren befassen, stammen von HOSEMANN und Mitarbeitern und werden meist mit Hilfe des Parakristall-Modells interpretiert. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden nicht im einzelnen daraufhin untersucht, ob sie im Rahmen dieses Modells zu erklären sind.

An einzelnen Stellen wurde jedoch darauf hingewiesen, daß die Erklärung mancher Effekte durch die Annahme parakristalliner Störungen nicht ohne weiteres möglich ist. Gitterdehnungen aufgrund innerer Spannungen wurden allerdings auch von WILKE und HOSEMAN (1967) bei verzweigten Polyäthylen-Präparaten diskutiert. Als Unterscheidungsmerkmal, ob parakristalline Gitterstörungen oder homogene Gitterdeformationen vorliegen, dient dabei das Verhalten der integralen Breiten mit der Ordnung der Reflexe: verläuft die Breite proportional zur Ordnung, so liegen innere Spannungen vor (HOSEMAN und BAGCHI, 1962; WILSON, 1949); ein quadratischer Verlauf mit der Reflexordnung läßt auf parakristalline Störungen schließen (BONART, 1957). Das quadratische Anwachsen der integralen Breite mit der Reflexordnung beweist jedoch nicht schlüssig das Vorhandensein von parakristallinen Störungen. Von WILKE und MARTIS (1974) wurde gezeigt, daß auch beim Vorhandensein von homogenen Gitterdeformationen die integrale Breite zunächst ebenfalls quadratisch mit der Reflexordnung anwächst und in vielen Fällen daher zwischen beiden Störungstypen nicht unterschieden werden kann. Dieselbe quadratische Abhängigkeit von der Reflexordnung ergibt sich bei einem anderen Typ von Gitterdeformationen, nämlich für ein endliches Gitter mit linearer Aufweitung der Zellkanten von der Mitte zum Rand. Für die integrale Breite erhält man in diesem Fall

$$B_h = \frac{1}{L} \left(1 + k \frac{h^2}{\langle a \rangle_N^2} \right)$$

wobei k eine Konstante, $\langle a \rangle_N$ der Mittelwert der Zellkanten und L die Länge des Kristalls in dieser Richtung ist. WILKE und MARTIS berichten in der oben zitierten Arbeit von Messungen an verstreckten Polyäthylen-Proben, die eine Interpretation zwar im Rahmen des Modells homogener Gitterdeformationen, aber nicht durch das Parakristall-Modell zulassen. Andere Hinweise dafür, daß Gitterdeformationen als Störung des Kristallaufbaues eine wichtige Rolle spielen, finden sich bei HUTCHINSON et al. (1974) und folgen aus elektronenmikroskopischen Ergebnissen von GLEITER und PETERMANN (1974). Als abschließendes Argument für das Überwiegen von homogenen Gitterdeformationen sei noch auf Arbeiten von RULAND (1961, 1964, 1967) zur röntgenographischen Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Ordnungszustandes von Polymeren hingewiesen.

Aus den Untersuchungen ergab sich, daß die Streudiagramme der untersuchten Polymer-Präparate mit Hilfe einer von RULAND (1961) entwickelten integralen Auswertungsmethode so gedeutet werden müssen, daß die Unordnungsfunktionen überwiegend durch Thermoschwingungen bestimmt werden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen von BAUR (1972).

Ein größerer Anteil an Gitterstörungen, welche die Reflexintensitäten vermindern, ist damit ausgeschlossen. Die in dieser Arbeit beobachtete Änderung der Linienbreite mit der Temperatur kann aber nicht mit Gitterschwingungen erklärt werden. Eine Übereinstimmung mit den Werten von RULAND wird jedoch erreicht, wenn man homogene Gitterdeformationen als Ursache der Verbreiterung annimmt, da diese im Unterschied zu anderen Gitterstörungstypen die Reflexintensitäten nicht verändern.

5. Zusammenfassung

Diese Arbeit befaßt sich mit Gitterstörungen in teilkristallinen Polymeren und ihrer Charakterisierung mit Hilfe der Röntgenweitwinkelstreuung.

Röntgenographisch erhält man die größtmögliche Information über die Gitterperfektion aus den Fouriertransformierten der Interferenzlinien. Weniger aufwendig ist eine direkte Auswertung der Linienprofile, die modellunabhängige Parameter der Gitterordnung liefert. Beide Verfahren erfordern eine genaue Erfassung der Ausläufer der Reflexe und damit eine korrekte Abtrennung des Untergrundes, die so durchgeführt wird, daß sich der durch die Kristallitgröße theoretisch zu erwartende Intensitätsabfall im Linienfuß ergibt.

Bei dem Versuch, dieses in der Metallphysik erprobte Verfahren auf Polymere zu übertragen, ergaben sich Schwierigkeiten, die eine eingehende Untersuchung des Problems erforderlich machten. Diese Überlegungen bilden den ersten Teil der Arbeit. Das Ergebnis ist, daß bei Polymeren eine Linienprofilanalyse unter Einbeziehung der Interferenzausläufer wenig sinnvoll erscheint. Der Grund hierfür ist neben der starken Überlappung der meisten Reflexe, daß die Form der Linienausläufer durch Beiträge der Gitterstörungen und vor allem der Gitterschwingungen erheblich mehr als bei Metallen beeinflußt und die Abtrennung des Untergrundes damit willkürlich wird.

Um Aussagen über die Art der Gitterstörungen zu erhalten, wurden deshalb Parameter der Interferenzlinien, die sich durch die Art der Untergrundabtrennung kaum ändern, an gezielt ausgewählten Polyäthylen-Präparaten in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Eine zwanglose Erklärung der Meßergebnisse ist durch die Annahme homogener Gitterzerrungen möglich. Diese entstehen einerseits durch die besondere Art der Vorbehandlung, wie z.B. verschiedene Kristallisationsbedingungen, und können in diesem Fall durch Tempern teilweise beseitigt werden.

Homogene Gitterzerrungen treten aber auch allgemein bei jeder Temperaturänderung auf, und zwar durch den Zusammenhang von Überstruktur und unterschiedlicher thermischer Ausdehnung der kristallinen und amorphen Bereiche, wobei die Ausdehnung der Kristallite zusätzlich stark anisotrop ist.

Als Argumente für diese Deutung der Meßergebnisse werden die unterschiedliche Größe der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Vorbehandlung, die temperaturabhängige Änderung der Symmetrie der Reflexe, vor allem auch das unterschiedliche Verhalten von Präparaten mit durch oxidativen Abbau veränderter Struktur sowie die Messungen im Schmelzbereich dargestellt.

6. Anhang

Im folgenden sind die in der Arbeit benutzten Definitionen und Bezeichnungen für Fouriertransformierte und Faltungen zusammengestellt.

Die n-dimensionale Fouriertransformierte einer Funktion $g(\vec{x})$ ist:

$$F_n(g(\vec{x})) = G(\vec{u}) = \int_{\mathbf{v}} g(\vec{x}) e^{2\pi i \vec{x} \cdot \vec{u}} d\mathbf{v}_x$$

Für die inverse Transformation gilt:

$$F_n^{-1}(G(\vec{u})) = g(\vec{x}) = \int_{\mathbf{v}} G(\vec{u}) e^{-2\pi i \vec{x} \cdot \vec{u}} d\mathbf{v}_u$$

Die Faltung zweier Funktionen $g(\vec{x})$ und $h(\vec{x})$ werde mit $k(\vec{x})$ bezeichnet.

Sie ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} k(\vec{x}) &= g(\vec{x}) * h(\vec{x}) \\ &= \int_{\mathbf{v}_y} g(\vec{y}) h(\vec{x} - \vec{y}) d\mathbf{v}_y \end{aligned}$$

Zwischen Fouriertransformierten und Faltungen besteht die folgende Beziehung:

$$F(g * h) = G \cdot H$$

$$F(g \cdot h) = G * F$$

wobei die Funktionen G und H die Fouriertransformierten der Funktionen g und h sind.

m-dimensionale Projektionen von Funktionen g werden mit $\{g\}_m$, m-dimensionale Schnitte mit $[g]_m$ bezeichnet.

Es gilt folgender Zusammenhang:

$$F_m \{g\}_m = [G]_m$$

$$F_m [g]_m = \{G\}_m$$

7. Literaturverzeichnis

- AVERBACH, B.L. und B.E.WARREN; J.Appl.Phys., 20, 885 (1949)
- BAUR, H.; Koll.Z.Z.Polym., 250, 289 (1972)
- BONART, R.; Z.Kristallogr., 109, 296 (1957)
- BUCHANAN, D.R. und R.L.MILLER; J.Appl.Phys., 37, 4003 (1966)
- DAVIS, G.T., R.K.EBY und G.M.MARTIN; J.Appl.Phys., 39, 4973 (1968)
- DAVIS, G.T., R.K.EBY und J.P.COLSON; J.Appl.Phys., 41, 4316 (1970)
- DINEEN, C.; J.Appl.Cryst., 6, 474 (1973)
- GUINIER, A.; X-Ray Diffraction, W.H. Fruman and Comp., San Francisco, (1963) S.151 ff.
- HÖHNE, G.; Dissertation, Berlin 1970
- HOSEMANN, R.; Z.Physik, 128, 1 u. 465 (1950)
- HOSEMANN, R. und S.N.BAGCHI; Direct Analysis of Diffraction by Matter, North Holland, Amsterdam (1962)
- HOSEMANN, R. und W.WILKE; Faserforsch. u. Textiltechn., 15, 521 (1964)
- HOSEMANN, R., F.J.BALTA-CALLEJA und W.WILKE; Acta Cryst., 21, 118 (1966)
- HOSEMANN, R. und W.WILKE; Makromol.Chem., 118, 230 (1968)
- HUBINGER, H. und W.RULAND; Frühjahrstagung der DPG, Münster, PH-11 (1973)
- HUTCHINSON, J.M., N.G.McCRUM et al.; Plastics and Polymers (1974) S.76 ff.
- IOHARA, K., K.IMADA und M.TAKAYANAGI; Rep.Progr. in Polym.Phys.Jap., Vol. XIV, 171 (1971)
- IOHARA, K., K.IMADA und M.TAKAYANAGI; Polym.J., 3, 357 (1972)
- KATAYAMA, K.; J.Phys.Soc. Japan, 16, 462 (1961)
- KEATING, D.T. und B.E.WARREN; Rev.Sci.Instrum., 23, 519 (1952)
- KILIAN, H.; Koll.Z.Z.Polym., 183, 1 (1962)
- KILIAN, H.; Koll.Z.Z.Polym., 185, 13 (1962)
- KULSHRESHTHA, A.K., N.E.DWELTZ und T.RADHAKRISHNAN; J.Appl.Cryst., 4, 116 (1971)
- KULSHRESHTHA, A.K., R.E.HUNTER und N.E.DWELTZ; Polymer 14, 402 (1973)

- KURIBAYASHI, S., K.TANAKA und A.NAGAI; *Seni-i Gakkaishi*, 19, 386 (1963)
- MILBERG, M.E.; *J.Appl.Phys.*, 29, 23 (1958)
- PETERMANN, J.; persönliche Mitteilung
- RULAND, W.; *Acta Cryst.*, 14, 1180 (1961)
- RULAND, W.; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 15, 533 (1964)
- RULAND, W.; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 18, 59 (1967)
- SCHÖNFELD, A. und W.WILKE; *Koll.Z.Z.Polym.*, 250, 496 (1972)
- SHEN, WILFORD, HANSEN und ROMO; *J.Chem.Phys.*, 51, 425 (1968)
- SWAN, J.; *J.Polym.Sci.*, 56, 403 (1962)
- TOURNARIE, M.; *C.R. Acad.Sci. Paris*, 242, 2161 (1956)
- TOURNARIE, M.; *C.R. Acad.Sci. Paris*, 242, 2016 (1956)
- WARREN, B.E. und B.L.AVERBACH; *J.Appl.Phys.*, 21, 595 (1950)
- WARREN, B.E. und B.L.AVERBACH; *J.Appl.Phys.*, 23, 497 (1952)
- WARREN, B.E. und B.L.AVERBACH; *J.Appl.Phys.*, 23, 1059 (1952)
- WILKE, W. und R.HOSEMANN; *Faserforsch. u. Textiltechn.*, 18, 54 (1967)
- WILKE, W., W.VOGEL und R.HOSEMANN; *Koll.Z.Z.Polym.*, 237, 317 (1970)
- WILKE, W. und K.W.MARTIS; *Koll.Z.Z.Polym.*, 252, 718 (1974)
- WILSON, A.J.C.; *X-Ray Optics*. London, Methuen & Co. (1949)
- WILSON, A.J.C.; *Nature*, 193, 568 (1962)
- WILSON, A.J.C.; *Proc.Phys.Soc. London*, 80, 286 (1962)
- WILSON, A.J.C.; *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry*,
Centrex Publishing Comp., Eindhoven (1963) S.91 ff.
- WILSON, A.J.C.; *Acta Cryst.*, A25, 15 (1969)
- ZERNIKE, F. und J.A.PRINS; *Z.Physik*, 41, 184 (1927).

Lebenslauf

Ich wurde am 5. Februar 1944 in Berchtesgaden geboren, besuchte dort die Volksschule und das Realgymnasium, an dem ich 1963 die Reifeprüfung bestand. Nach zweijähriger Dienstzeit bei der Bundeswehr begann ich im Wintersemester 1965/66 an der Philipps-Universität Marburg/Lahn mit dem Studium der Rechtswissenschaften. Im Wintersemester 1966/67 wechselte ich zur Physik, legte 1968 das Vordiplom ab und beschloß mein Studium 1971 mit dem Diplom. Die Diplomarbeit fertigte ich am Institut für theoretische Festkörperphysik von Herrn Prof. Dr. O. Madelung über Bandstrukturberechnungen bei Kristallen mit Zinkblende und CsCl-Struktur an. Die vorliegende Arbeit wurde ab 1972 im Fach Polymere des Fachbereiches Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn bei Herrn Prof. Dr. W. Ruland angefertigt.

